

Reaktionen bei der Metallisierung
ungebrannter ferroelektrischer Materialien und
ihr Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften

von

Ho - Gi Kim

Erlangen 1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546209_0037

Reaktionen bei der Metallisierung ungebrannter ferroelektrischer Materialien und ihr Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften

der Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

DOKTOR - INGENIEUR



vorgelegt

von

Ho - Gi Kim

Erlangen 1980



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung : 6. Dez. 1979

Tag der Promotion : 24. März 1980

Dekan : Prof. Dr. H. Niemann

Berichterstatter : Prof. Dr. H. J. Oel

Prof. Dr. H. Hausner

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Untersuchung der Reaktionen	3
2.1. Auswahl der Proben	3
2.2. Herstellung der Proben	5
2.3. Thermodynamische Betrachtung der chemischen Reaktionen	9
2.3.1. Reaktionen in der Keramik(BaTiO_3)	9
2.3.2. Reaktionen zwischen BaTiO_3 und Pt(bzw. Pd)	12
2.4. Elektronenoptische Untersuchung(REM,EDAX)	15
2.4.1. Probenpräparation	16
2.4.2. Ergebnisse und Diskussion	16
2.5. Oberflächenanalytische Untersuchungen	21
2.5.1. Apparatur und Meßprinzip von SIMS	21
2.5.2. Meßergebnisse und Diskussion	23
2.6. Spektroskopische Untersuchung	27
2.6.1. Zu den Grundlagen der ESR	27
2.6.2. Verwendete Apparatur und Proben	28
2.6.3. Meßergebnisse und Diskussion	29
3. Untersuchung des Einflusses der Reaktionen auf die elektrischen Eigenschaften	47
3.1. Gleichstromleitfähigkeit	47
3.1.1. Meßapparatur und Proben	48
3.1.2. Meßergebnisse und Diskussion	52
3.1.2.1. Gleichstromwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck	53
3.1.2.2. Diffusionskoeffizienten des Pt bzw. Pd in der BaTiO_3 - Keramik	78
3.1.2.3. Kontaktphänomene	83

	Seite
3.2. Dielektrische Eigenschaften	89
3.2.1. Verwendete Apparatur und Proben	89
3.2.2. Meßergebnisse und Diskussion	89
3.2.2.1. Die ferroelektrischen Eigenschaften von BaTiO_3	89
3.2.2.2. Metallisierungseffekte auf die Kapazität	92
3.2.2.3. Metallisierungseffekte auf den Verlustfaktor	95
4. Untersuchung des Sinterverhaltens der Metallisierung	98
4.1. Sinterverhalten der Edelmetalle	98
4.1.1. Apparatur und Proben	98
4.1.2. Ergebnisse und Diskussion	99
4.2. Thermochemische Untersuchung	104
4.2.1. Apparatur und Proben	104
4.2.2. Meßergebnisse und Diskussion	105
5. Zusammenfassung	108
6. Literaturverzeichnis	110

1. Einleitung

In der Elektronik werden dielektrische Keramikmassen unter anderem für die Herstellung von Kondensatoren verwendet. Ein Keramik Kondensator besteht aus einer Masse, meist Titan-dioxid oder Bariumtitanat, deren Dielektrizitätskonstante (ϵ_r) durch geeignete Mischkristallsysteme zwischen 10^2 und 10^4 eingestellt werden kann.

Dabei ist zu unterscheiden zwischen NDK - Massen (Niedrige Dielektrizitätskonstante) und HDK - Massen (Hohe Dielektrizitätskonstante). Außer in der Dielektrizitätskonstante unterscheiden sich die beiden Typen noch in weiteren Eigenschaften, zum Beispiel Verlustfaktor ($\tan \delta$), Temperaturkoeffizient und Stabilität.

Für die Mikroelektronik sind die herkömmlichen Keramik-kondensatoren wegen ihrer großen Bauform häufig ungeeignet. Eine raumsparende Ausführung wird möglich durch Vielschichttechnik.

Dabei werden dielektrische Schichten (grüne Keramik) von ca. 30 bis 100 μm Stärke mit Elektrodenschichten aus Edelmetall bedruckt, gestapelt und zugeschnitten. Der Stapel wird anschließend in einem einzigen Brennprozeß zu einem festen Block zusammengesintert (1). Dieser Vorgang wird in der Praxis als "Grünmetallisierung" bezeichnet.

Die so hergestellten Vielschichtkondensatoren bieten neben kleinen Abmessungen weitere Vorteile : zum einen eine große Variation der Kapazität und zum anderen ausgezeichnete HF (Hochfrequenz) - Eigenschaften.

Bei Vielschichtkondensatoren stellt man jedoch Erscheinungen, zum Beispiel den Anstieg des Verlustfaktors und die Veränderung der Kapazität, zwischen Edelmetallelektroden (Pd oder Pt) und Dielektrikum (BaTiO_3) fest, die möglicherweise auf eine chemische Reaktion zurückgeführt werden können.

Diese Erscheinungen sind noch deutlicher zu sehen, wenn man versucht einen Vielschichtkondensator aus Sperrschichtkeramik aufzubauen zur Erhöhung der effektiven Volumenkapazität (2). Die Sperrschichtkeramik besteht aus leitfähigem Kornvolumen und isolierenden Korngrenzen.

Beim Brennprozeß kann durch das Eindringen des Elektrodenmaterials die Leitfähigkeit der Kornvolumina zerstört werden.

Dies nennt man eine Vergiftung der Kornleitfähigkeit(3).

In der vorliegenden Arbeit soll im ersten Schritt die möglicherweise vorhandene Reaktion zwischen Elektroden und Massen untersucht werden.

Die experimentellen Untersuchungen sind sowohl modellmäßig als auch unter praxisnahen Bedingungen angesetzt, nämlich mit Hilfe der REM (Raster Elektronen - Mikroskop), Mikrosonde bzw. EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-ray), SIMS (Sekundär Ionen Massen Spektrometrie) und ESR (Elektronen Spin Resonanz).

Weiterhin soll der Einfluß der Reaktionen auf die elektrischen Eigenschaften untersucht werden.

Dazu kommen Messungen der Gleichstromleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck (P_{O_2}).

Zusätzlich soll die Veränderung der dielektrischen Eigenschaften von der Temperatur ($\epsilon_r = f(T)$, $\tan \delta = f(T)$) und der Einbrenndauer festgestellt werden. Daran besteht ein generelles

Interesse in der Praxis.

Die mit Hilfe der ESR nachzuweisende Wechselwirkung zwischen $BaTiO_3$ und Pd bzw. Pt soll zur Interpretation der elektrischen Messungen herangezogen werden.

Anschließend soll das Benetzungsverhalten der Metallschicht auf der Keramik untersucht werden.

Diese Effekte spielen sowohl bei den dielektrischen Eigenschaften als auch bei der Haftung der Metalle eine wichtige Rolle. Die Messungen sind mit Hilfe des REM und Erhitzungsmikroskopes durchzuführen.

Darüberhinaus soll zur Interpretation der Bindungsmechanismen der Metalle auf $BaTiO_3$ einerseits die entstandene Wechselwirkung und zum anderen das Benetzungsverhalten herangezogen werden.

2. Untersuchung der Reaktionen

2.1. Auswahl der Proben

Zur Untersuchung der Reaktionen an der Grenze zwischen Metall und Keramik wurde das System "Keramik - Metall - Keramik" ausgewählt.

Für die dielektrischen Keramikmassen stand eine handelsübliche Kondensatormasse H - 6000 als HDK - Masse auf BaTiO_3 - Basis mit einigen Zusätzen und N - 750 als NDK - Masse auf überwiegend Rutil (TiO_2) - Basis zur Verfügung. Zusätzlich wurde reines Bariumtitanat von der Fa. Merck zum Vergleich einbezogen.

In der folgenden Tabelle 1 sind die chemische Zusammensetzungen, die mit Hilfe der RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse) bestimmt wurden, zusammengestellt.

	H-6000	N-750	BaTiO_3 (rein)	(Gew. %)
BaO	54,4	4,2	65,6	
TiO_2	33,3	90,1	34,4	
ZrO_2	6,4	5,7	-	
CaO	2,8	-	-	
SnO_2	1,9	-	-	
ZnO	0,4	-	-	
SiO_2	0,5	-	-	
Al_2SO_3	0,3	-	-	

Tab. 1. Chemische Zusammensetzung der Keramikmasse

Je nach Verwendungszweck der Kondensatoren werden zur ihren Herstellung die verschiedenen Bariumtitanat - Mischkristalle eingesetzt.

Im Kristallgitter der Perowskitstruktur wird Ba^{2+} durch die etwa gleich großen zweiwertigen Ionen des Sr^{2+} , Ca^{2+} und Pb^{2+} , und das Ti^{4+} durch die vierwertigen Ionen des Zr^{4+} teilweise oder vollständig ersetzt (4).

Dadurch erreicht man eine Verschiebung der Curietemperatur des Bariumtitanats, so daß der maximale Bereich der Dielektrizitätskonstante bei der Arbeitstemperatur liegt. Die folgende Tabelle 2 enthält einige physikalische Eigenschaften von Keramikmassen.

	H-6000	N-750	BaTiO ₃ (rein)
DK (ϵ_{r20})	5000-6000	600-750	800-1000
$\tan \delta_{1\text{KHz}}$	$100-150 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$50-100 \cdot 10^{-4}$
Isolations- widerstand ($\rho_{20}, \Omega \cdot \text{cm}$)	$10^{12} - 10^{13}$	$10^{10} - 10^{11}$	10^{13}
Temperatur- koeffizient (TK _c)	nicht Konstant	Konstant	-
Sintertemp.	1310°C	1310 °C	1400 °C
mittlerer therm. Ausdehnungs- koeff. (5) 20-120 °C, $10^{-6}/\text{grad}$	-	$7,0 \pm 1,0$	$3,5 \pm 1,5$

Tab. 2. Einige physikalische Eigenschaften der verwendeten Keramikmassen

Für die Elektrodenmaterialien können nur die Edelmetalle Pd, Pt oder Pt/Au/Pd - Legierungen verwendet werden, da die erforderliche Sintertemperatur der Keramik hohe Anforderungen an die Oxidationsbeständigkeit der Metalle stellt.

Die Pd- und Pt - Metalle wurden für die Modellversuche in Form dünner Folien (Stärke von 10 μm) verwendet. Für die praxisnahen Versuche wurden Druckpasten (Metallpulver mit organischen Zusätzen) eingesetzt. Aus der folgenden Tabelle 3 sind einige physikalische Daten der Edelmetalle zu entnehmen.

	Au	Pd	Pt	Ag
Kristallsystem	Kfz	Kfz	Kfz	Kfz
Gitterkonstante (20°C, in Å)	4,078	3,891	3,923	4,086
Dichte (20°C, g/cm ³)	19,3	12,0	21,5	10,5
Schmelzpunkt (°C)	1063	1552	1769	961
Spez. elektr. Widerstand (20°C, µΩcm)	2,44	10,0	11,0	1,59
Austrittsarbeit (thermisch, eV)	4,82	4,97	5,27	4,73
Mittler. therm. Ausdehnungskoeff. (0-900°C, 10 ⁻⁶ /grad)	14,7	13,0	9,6	22,0

Tab. 3. Physikalische Daten der verwendeten Edelmetalle (6) (7) (8)

Die Eigenschaften von Silber wurden deshalb aufgeführt, weil es sehr häufig für die Deckelektrode, entweder rein oder als Legierung (z.B. Pd/Ag) verwendet wird.

2.2. Herstellung der Proben

Für die experimentelle Untersuchung der Reaktionen wurden die Proben auf folgende zwei Arten hergestellt.

2.2.1. Modellversuche

Die dielektrischen Massen, sowohl BaTiO₃ (rein) als auch H-6000 und N-750 wurden mit Hilfe eines Plastifizierungsmittels (Tylose Lösung^{a)} oder Polydirole^{b)}) pressfähig plastifiziert und granuliert.

a) Tylose : wasserlöslicher Celluloseäther aus Hydroxy-äthylcellulose

b) Polydirole : organische Verbindung aus Polyäthylenglykole mit der Formel,

$$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$$

Die Edelmetalle wurden folienförmig von der Fa. Dementron (Hanau) bezogen und auf die entsprechende Größe von etwa 16 mm Durchmesser gestanzt.

Die keramische Masse wurde mittels einer 2-Tonnen Handpresse scheibenförmig (16 mm ϕ) gepresst und anschließend bei 1000°C für 1/2 h lang vorgesintert.

Die Pd-Folie (bzw. Pt) wurde dann zwischen die beiden vorgesinterten Keramikscheiben gelegt und mit Hilfe eines Gewichtes (ca. 0,2 N/mm²) bei 1310°C 1 h lang unter Luftatmosphäre gesintert.

Weitere Versuche Proben in einer Heipresse bei 2 N/mm² und 1200°C herzustellen wiesen sich als weniger erfolgreich, weil die Druckregelung der Heipresse in diesem Druckbereich nicht optimal war.

Abb. 1 zeigt die Anordnung einer Sandwichprobe.

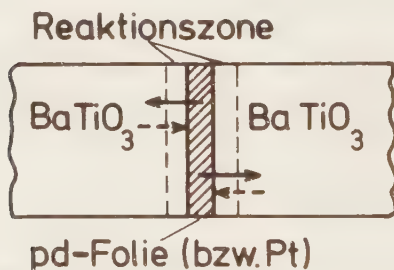


Abb. 1. Schema einer Sandwichprobe

Für den Reaktionsproze wurden die so kontaktierten Proben verschiedenen Reaktionszeiten (10 h, 100 h) bei Sintertemperatur ausgesetzt.

2.2.2. Praxisnahe Versuche

Die keramischen Massen wurden mit Hilfe der organischen Zusätze dispergiert und in einer Mühle fein gemahlen, als Vorbereitung zum Gieen(+).

(+) Die Metallisierung wurde mit Unterstützung von Dr. Hoppert in der Fa. Draloric, Selb durchgeführt.

Die Massen wurden auf einer Gießanlage vergossen und gleichzeitig bei etwa 30-40°C getrocknet. Die Stärke der gegossenen Folie läßt sich variieren, nämlich durch die Änderung der Gießspaltbreite und der Bandziegeschwindigkeit. Für die vorliegende Untersuchungen wurden Folien einer Stärke von 80-90 µm(roh) erzielt.

Die Elektroden wurden auf die rohe Folie als Pasten nach dem Siebdruckverfahren bedruckt. Durch die Variation der Prozeßparameter, beispielsweise Viskosität der Pasten, Sprungabstand des Siebes und die Druckgeschwindigkeit ergibt sich eine optimale Elektrodendicke von 5-6 µm.

Die bedruckte Masse wurde gestapelt und auf das entsprechende Format zugeschnitten. Anschließend wurden die Proben getrocknet. Um eine störungsfreie Trocknung zu erzielen, wurde es mit einer sehr geringen Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/h in einem Trockenschrank vortrocknet. Das vollständige Austrocknen bis etwa 400°C erfolgte dann im Ofen.

Danach wurde ein normaler Sinterbrand unter Luftatmosphäre angeschlossen.

Die Proben wurden bei maximaler Temperatur von 1310°C 1h lang gehalten und mit einer Geschwindigkeit von ca. 100°C/h abgekühlt.

Die Proben sinterten damit zu einem festen Block zusammen.

Man verbindet die abwechselnd versetzt angeordneten Innenelektroden mit Anschlußelektroden, die wiederum als Edelmetallpräparate, aber bei niedrigerer Temperatur, aufgebracht sind.

Die folgende Abbildung zeigt den Ablauf des Metallisierungsprozesses in einem Schema.

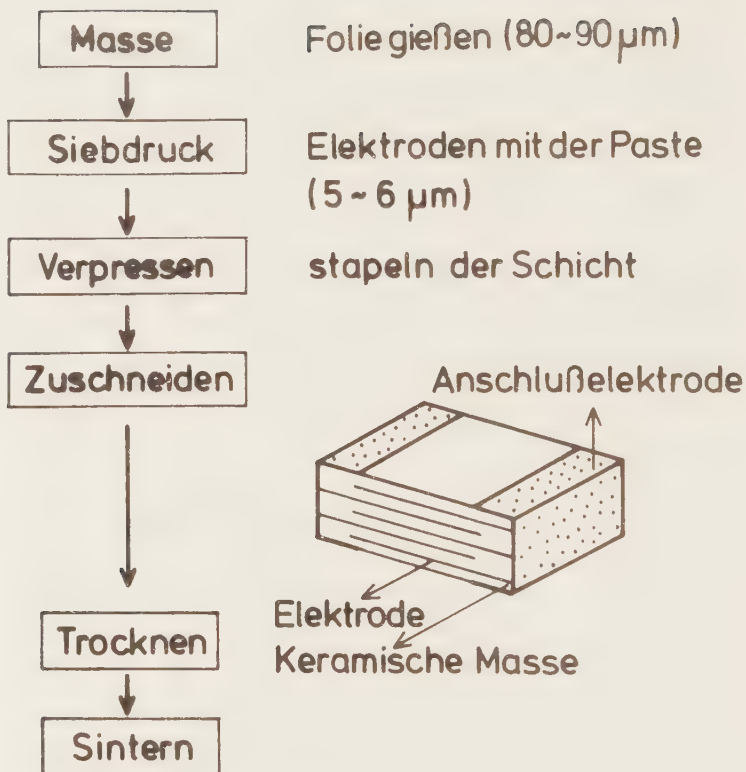


Abb. 2. Das Schema des Metallisierungsprozesses

Für die Untersuchung der Reaktionen wurden die auf diese Weise hergestellten Proben für die Reaktionsdauer (10 h, 100 h) der Sintertemperatur ausgesetzt.

2.3. Thermodynamische Betrachtung der chemischen Reaktionen

Betrachtet man die Metallisierung von Aktivmetallprozessen (9) oder auch der Hochtemperatur-Metallisierung (10), so stellt man fest, daß die Haftung in erster Linie auf einer chemischen Reaktion beruht. Dabei reduzieren die Aktivmetalle wie Titan, Zirkon und Niob die Keramik an und es bilden sich an der Grenzfläche Oxide oder Suboxide. Die freie Bildungsenthalpie ihrer Oxide liegt also negativer als die der Keramik.

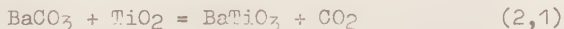
Um zu sehen, ob eine chemische Reaktion auch im vorliegenden Fall stattfindet, wurde das System "BaTiO₃-Pt(bzw. Pd)" zunächst thermodynamisch betrachtet.

Da die Thermodynamik, Gleichgewicht voraussetzt, die Wechselwirkungen zwischen Wärme und anderen Energieformen zu untersuchen gestattet, ist die Kenntnis der freien Enthalpie ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) für Richtung und Ausmaß des Reaktionsablaufes von entscheidender Bedeutung.

2.3.1. Reaktionen in der Keramik (BaTiO₃)

Zur thermodynamischen Betrachtung wurden zuerst die Reaktionen in der Keramik behandelt.

Die Herstellung von BaTiO₃ erfolgt in erster Linie durch die Reaktion von BaCO₃ und TiO₂ (Rutil) (11) (12) gemäß Gl. (2,1)

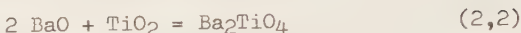


Die Reaktionen verlaufen zunächst durch die Kontakte an den Phasengrenzen, aber ohne nennenswerte thermische Zersetzung von BaCO₃. Es handelt sich dabei um eine Phasengrenzreaktion.

Die weiteren Schritte der Reaktionen werden wie PASK(12) berichtet, durch die Diffusionsprozesse bestimmt.

Mit steigender Temperatur bildet sich Ba₂TiO₄, nämlich mit einem Überschuß an BaO, solange bis BaCO₃ vollständig verbraucht ist. BaCO₃ wird mit der Entwicklung von CO₂ zu BaO thermisch zersetzt, womit der Vorgang gegen 1200°C beendet wird.

Die Bildung einer Reaktionsschicht



ist eine heterogene Reaktion. Dabei trennen sich die Reaktionskomponenten räumlich voneinander.

Es muß daher Materie über die Phasengrenzen durch das Reaktionsprodukt transportiert werden (13).

Der genaue Mechanismus wurde bis jetzt noch nicht in der Literatur dargestellt. Durch die Substitutionsversuche an BaTiO_3 , nämlich mit unterschiedlicher Wertigkeit von Kationen hat GADALLA (14) festgestellt, daß die Ba^{2+} - Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Andererseits stellte ANDERSON (15) fest, daß die Sauerstoffdiffusion der bestimmende Vorgang sei, da die Aktivierungsenthalpie vom Sauerstoff bedeutend höher als von Ti^{4+} und Ba^{2+} ist.

Es liegt nahe zu vermuten, daß die Sauerstoffdiffusion im stöchiometrischen BaTiO_3 zu langsam verläuft und daher vernachlässigt werden kann.

In nichtstöchiometrischen Verbindungen würde es anders aussehen, da die Unstöchiometrie für die Defektstellen bzw. Leerstellen verantwortlich ist (siehe 3.1.2).

Die restliche Komponente TiO_2 reagiert dann bei steigender Temperatur (ab ca. 1200°C) mit Ba_2TiO_4 , womit eine komplette Reaktion



abläuft.

Eine vollständige Bildung von BaTiO_3 wird im allgemeinen bei Sintertemperaturen von 1250 - 1350°C erwartet.

Die Stabilitätsfelder und die Abweichungen der Stöchiometrie in Abhängigkeit von der Temperatur ersieht man zusammenfassend aus dem Phasendiagramm von BaO-TiO_2 nach RASE und ROY (11).

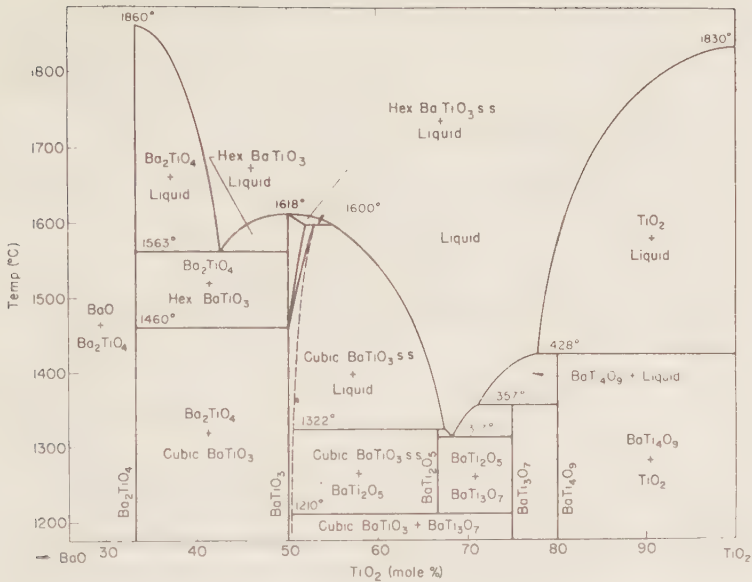


Abb.3. Phasendiagramm des Systems BaO-TiO₂ nach RASE und ROY (11)

Die freie Bildungsenthalpie (ΔG_f°) von BaCO₃, TiO₂ und BaTiO₃ wurde nach der vereinfachten Beziehung

$$\Delta G_f^\circ = A + BT + CT \log T \quad (2,4)$$

mit dem Tabellenwerk von ONDRACEK und WEDEMEYER (16) berechnet. ΔG_f° von CO₂ wurde nach dem Integral von $\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$ mit der Angabe der Konstanten a, b und c nach KUBASCHEWSKI (17) berechnet.

Komponente	ΔG_f° , 1583k
BaCO ₃	6,32 (KJ/mol)
TiO ₂ (Rutil)	- 664,85 "
CO ₂	- 415,83 "
BaTiO ₃	- 151,72 "

Die freie Reaktionsenthalpie ergibt sich damit zu

$$\begin{aligned}\Delta G_r^{\circ} &= \Delta G_f^{\circ}, \text{BaTiO}_3 + \Delta G_f^{\circ}, \text{CO}_2 - (\Delta G_f^{\circ}, \text{BaCO}_3 + \Delta G_f^{\circ}, \text{TiO}_2) \\ &= \underline{130,55 \text{ KJ/mol}}\end{aligned}$$

Die Reaktion von $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$ (Rutil) (Gl. 2,1) verläuft also unter 1 atm Druck von CO_2 endotherm.

Da der Partialdruck von CO_2 in der Luftatmosphäre etwa $3 \cdot 10^{-4}$ atm (12) ist, betrachtet man die Druckabhängigkeit der freien Bildungsenthalpien thermodynamisch

$$\left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial p} \right)_{T,n} = \Delta V$$

Erfasst man die Volumenänderung (ΔV) näherungsweise über das ideale Gasgesetz und integriert zwischen zwei Partialdrücken (p_1, p_2) der gasförmigen Komponente, so erhält man für die Druckabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie

$$\Delta G(p_2) = \Delta G(p_1) + \Delta nRT \ln \frac{p_2}{p_1},$$

wobei Δn die Differenz der Molzahlen vor und nach der Reaktion ist.

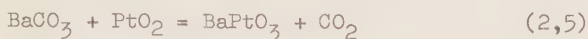
Die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie (ΔG_r°) ergibt auf diese Weise annähernd ($p_{\text{CO}_2} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ atm) Null. Man kann also die Bildung von BaTiO_3 (Gl. 2,1) als eine im Gleichgewicht verlaufende Reaktion betrachten.

2.3.2. Reaktionen zwischen BaTiO_3 und Pt (bzw. Pd)

Die chemische Verbindung von Pt mit BaTiO_3 ist eigentlich seit langem bekannt, und zwar durch die Entstehung der zusätzlichen Reaktionsprodukte beim Einkristallzüchten von BaTiO_3 im Pt-Tiegel.

Obwohl vielfach in der Literatur darüber berichtet wurde, zeigt es sich, daß sowohl in struktureller Hinsicht als auch hinsichtlich der Bildungsmechanismen eine weite Streuung der Meinungen besteht.

Einen Modellversuch für das Phasengleichgewicht im BaO-Pt System hat McDANIEL (18) in der Reaktion von BaCO_3 und PtO_2 nach der Reaktionsgleichung



durchgeführt. Das Phasendiagramm (Abb.4) zeigt,

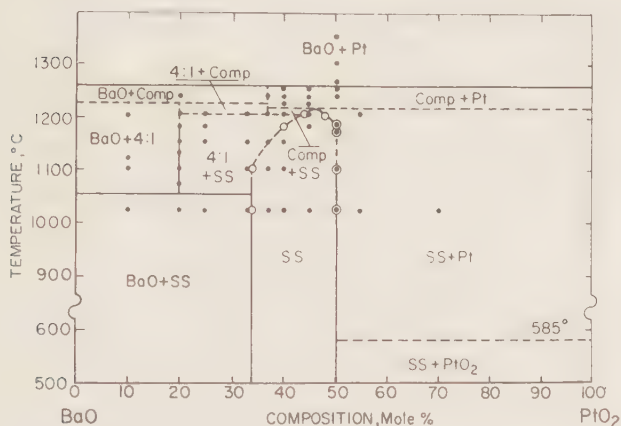


Abb.4. Phasendiagramm des BaO-PtO₂ nach (18)

daß die BaO-PtO₂ Phase nur bei niedriger Temperatur stabil bleibt, während es oberhalb 600°C als ein reduziertes BaO-Pt dargestellt wird.

Das liegt daran, daß PtO₂ eine starke Abhängigkeit von der Temperatur und auch vom Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) aufweist. Aus einer Untersuchung von MÜLLER und ROY (19) ersieht man, daß eine Phasenumwandlung von α -PtO₂ zu β -PtO₂ auftritt (Abb.5). Bei niedrigerem p_{O_2} um 600°C stellt man eine thermische Zersetzung fest, wobei der Dampfdruck von PtO₂ etwa 1 atm erreicht. Dies zeigt ein p_{O_2} - Temperatur Diagramm des PtO₂ in der Abb.5.

Über die Oxydation des Platins und die bei hohen Temperaturen auftretenden Platinverluste (unter oxydierender Atmosphäre) berichtet weiterhin RAUB (20).

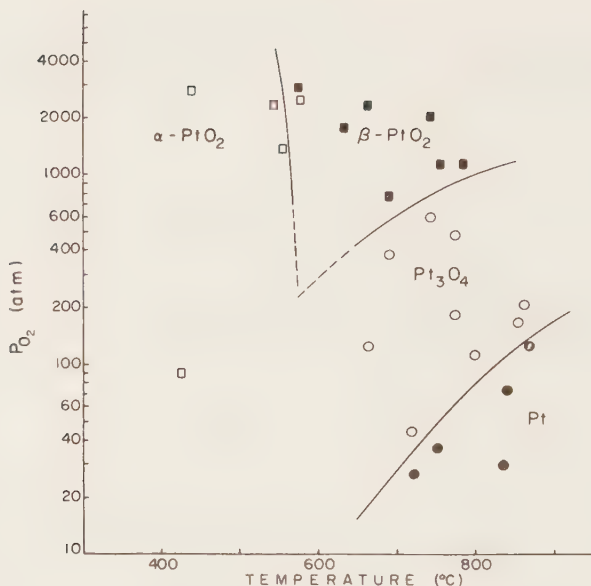


Abb.5. p_{O_2} - Temperatur Diagramm des PtO₂ nach (19)

Die Reaktion des Platins mit Sauerstoff unter Bildung von PtO₂ verläuft im stabilen Bereich (etwa unterhalb 600°C) sehr langsam.

Die Flüchtigkeit des Platins in Sauerstoff stellt man nach langem Glühen bereits bei 900°C. Es sei so groß, daß man die Platinverluste auf einer normalen Analysenwaage ermitteln konnte (20).

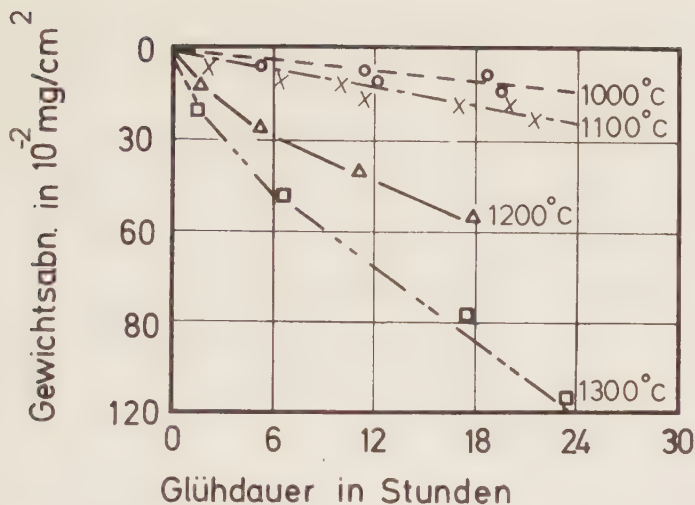


Abb. 6. Gewichtsverluste von Platin in Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen nach RAUB (20).

Abb. 6 zeigt die Gewichtsverluste von Platin in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Glühdauer.

Daraus sieht man, daß schon bei 1000°C ein mit der Glühdauer stetig steigender Gewichtsverlust festzustellen ist. Die Gewichtsabnahme verläuft mit zunehmender Zeit nahezu linear.

Nach dieser Betrachtung über PtO_2 stellt man fest, daß die Reaktionsbildung von BaPtO_3 sehr wohl an der Stabilität des PtO_2 liegt (siehe Abb. 5). Je höher p_{O_2} ist, um so stabiler bildet sich PtO_2 und um so mehr nähert man sich den Gleichgewichtszustand des BaO-PtO_2 Systems.

Zum Schluß wurde noch die Energiebilanz mit der Reaktionsgleichung (Gl. 2,5) gezogen, um zu sehen, wieviel Wärme

für die Bildung von BaPtO_3 benötigt wird.

Die nach (16) berechneten Werte sind wie folgend dargestellt.

<u>Komponente</u>	<u>$\Delta G^\circ_f, 1583 \text{ K}$</u>
BaCO_3	6,82 KJ/mol
PtO_2	158,27 "
CO_2	-415,83 "

Unter der Annahme des Phasengleichgewichtes :

$$\Delta G^\circ_r = \Delta G^\circ_f, \text{BaPtO}_3 + \Delta G^\circ_f, \text{CO}_2 - (\Delta G^\circ_f, \text{BaCO}_3 + \Delta G^\circ_f, \text{PtO}_2) = 0$$

$$\Delta G^\circ_f, \text{BaPtO}_3 - 415,86 - (6,82 + 158,27) = 0$$

$$\underline{\Delta G^\circ_f, \text{BaPtO}_3 = 580,95 \text{ KJ/mol}}$$

Liegt die freie Bildungsenthalpie von BaPtO_3 niedriger als 580,95 KJ/mol, dann verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, wobei Wärme frei wird.

Da es sich hier um eine geringe Löslichkeit von Pt im BaTiO_3 - Gitter handelt, ist der endotherme Anteil von BaPtO_3 gegenüber dem stark negativen BaTiO_3 ($\Delta G^\circ_f, 1583 = -131,72 \text{ KJ/mol}$) viel niedriger zu erwarten.

Außerdem sei hier noch erwähnt, daß allen diesen Reaktionsgleichungen die Standardbedingungen zugrunde gelegt wurden. Das heißt, daß bei kleinster Verringerung der Drücke der Komponente beispielsweise CO_2 im Gl. (2,5) die ΔG -Werte stark verringert werden können.

Eine Bildung $\text{BaPt}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \approx 0,1 - 0,2$) kann daher thermodynamisch als eine freiwillig ablaufende Reaktion angesehen werden.

Zusätzlich sei hier bemerkt, daß die Reaktion beim Pd aufgrund der analogen Radienverhältnisse und Polarisations-eigenschaften wie beim Pt behandelt werden kann.

2.4. Elektronenoptische Untersuchung

Die Untersuchung der Reaktion wurde mit Hilfe des Raster-elektronenmikroskopes (REM) und des Zusatzgerätes

EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-ray) durchgeführt.

2.4.1. Probenpräparation

Die in Modellversuchen hergestellten Proben wurden zunächst mit einer dünnen Diamantsäge quer zur Metallfolie abgeschnitten. Die Schnittfläche wurde eingebettet, eben geschliffen (SiC - Scheibe 220, 320, 600) und anschließend poliert (Tonerde Nr. 1, 2, 3). Ein Nachteil der Querschleife ist, daß die Grenzstruktur zwischen Metall und Keramik oft verschmiert bleibt.

Die für praxisnahe Versuche bestimmten Proben wurden quer durch die Metallschicht gebrochen, so daß die Grenzschicht original zurückbleibt. An der Bruchfläche zeigt sich eine unvollständige Metallisierungsschicht, wie auf den folgenden REM-Bilder zu sehen ist (Bild 3, 5).

Die so hergestellten Querschleifen und Bruchflächen wurden zur Erzeugung einer Oberflächenleitfähigkeit mit Kohle bedampft, speziell für die EDAX-Analyse.

2.4.2. Ergebnisse und Diskussion

Im Bild 1 sieht man einen Querschliff des Modellversuches im "BaTiO₃ - Pt - BaTiO₃" -System, das unter 1400°C 100 h lang gesintert wurde. Ein heller Streifen in der Mitte zeigt die Pt-Folie.

An der Grenzfläche zwischen BaTiO₃ und Pt findet man zwar eine vollständige Verbindung (Bild 1), aber keine Erscheinungen einer Reaktion, die beispielsweise durch Kontraständerungen festgestellt werden könnten. Mit Hilfe des EDAX-Analysators wurde ein Elementverteilungsbild an der gleichen Stelle von Pt im Bild 2 aufgenommen.

Die Meßbedingungen dazu waren folgende :

	<u>Ti(Kα) bzw. Ba(Lα)</u>	<u>Pt (Lα)</u>
Energiebereich	4470 eV	9440 eV
Zählrate	ca. 1000/sec	ca. 600/sec
Meßzeit	100 sec	250 sec

Ein nach Ti bzw. Ba aufgenommenes Elementverteilungsbild zeigte einen spiegelbildlichen Verlauf.

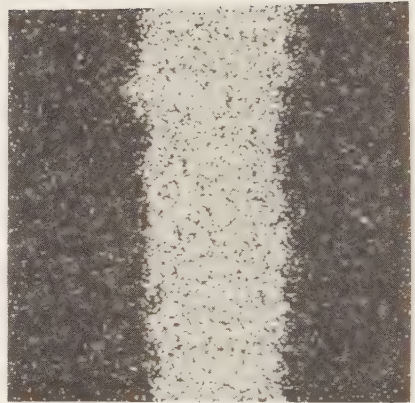
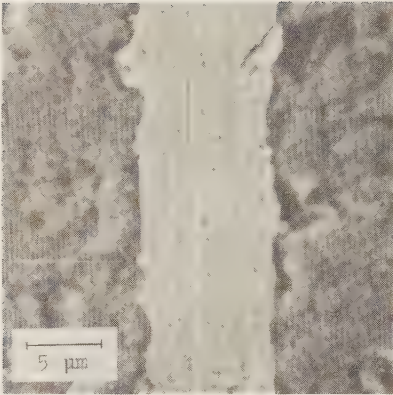


Bild 1. REM-Aufnahme einer Sandwich-Probe von BaTiO₃-Pt-BaTiO₃. Vergröß. = 3000 x

Bild 2. Elementverteilungsbild von Pt durch EDAX an der selben Stelle wie bei Bild 1.

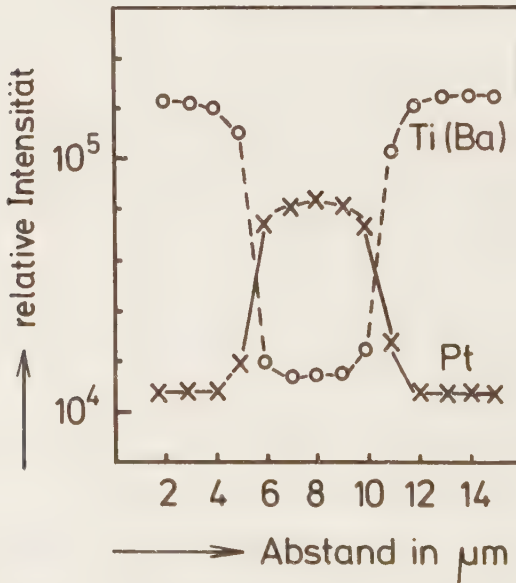


Abb. 7. Konzentrationsprofil an einer Sandwich-Probe von BaTiO₃-Pt-BaTiO₃

Eine punktweise Analyse der Konzentrationsprofile (Abb.7) zeigt ebenfalls nur eine sprunghafte Änderung an der Phasengrenze innerhalb des Auflösungsvermögens von ca. 2 μm . Außerdem erkennt man den starken Untergrund, der durch die Bremsstrahlung verursacht ist.

Nach der Betrachtung der Modellversuche kann man die Haftmechanismen wegen der nichtnachweisbaren Reaktionszone folgendermaßen erklären :

1) Zunächst berühren sich die beiden Partner aufgrund der rauen Oberfläche des BaTiO_3 nur punktweise. Da das Platin duktil ist, tritt plastisches Fließen infolge der steigenden Temperatur und des Gewichtes auf. Durch die plastische Verformung füllt das Platin fast vollständig die raue Oberfläche der Keramik aus (HEIMKE(21)).

2) Eine andere Erklärung bietet KLOMP (22) an, wonach die Haftung auf die Metallverdampfung und die Adsorption des Dampfes in der Grenzschicht zurückzuführen ist.

Wenn die Adsorption den kritischen Punkt der Bildung einer atomaren Schicht erreicht, wird die Diffusion von Metallatomen für die Vergrößerung der Berührungsfläche sorgen. Dabei spielen die Kationenleerstellen an der Oberfläche insbesondere an den Korngrenzen wahrscheinlich eine wichtige Rolle.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß beide Mechanismen für die Verbindung " BaTiO_3 - Pt" aneinander gekoppelt sind, da PtO_2 sich mit steigender Temperatur thermisch zersetzt und einen hohen Dampfdruck aufweist, wie im letzten Kapitel gezeigt wurde.

Die REM-Untersuchungen für die praxisnahen Versuche zeigen Bild 3 und ein dazugehöriges Elementverteilungsbild Bild 4. Die Probe besteht aus einem Vielschichtkondensator, der aus H-6000 (dot. BaTiO_3) und Pd-Paste bei 1310°C 1 h lang gesintert war.

Das von Pd mit dem Energiebereich 2840 eV (La) aufgenommene Elementverteilungsbild (Bild 4) zeigt keinen Anhaltspunkt für eine Reaktion.

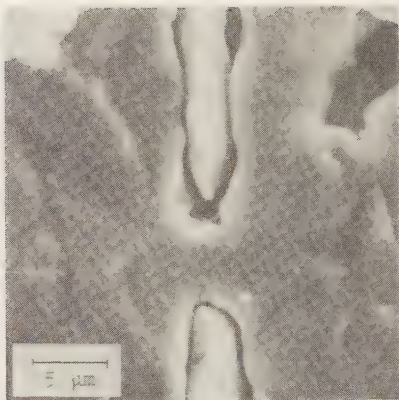


Bild 3 REM-Aufnahme eines Vielschichtkondensators aus H-6000/Pd/H-6000. V. = 3000 x



Bild 4 Elementverteilungsbild von Pd durch EDAX an der selben Stelle wie bei Bild 3.

Obwohl Palladium in der Paste pulverförmig und damit reaktionsfreudiger im Vergleich zur Folie vorliegt, muß man dennoch die kürzere Sinterzeit von 1 h in Betracht ziehen. Die Probe, die bei 1310°C 100 h lang eingesetzt war, konnte jedoch aufgrund der starken Abdampfung der Metalle nicht untersucht werden.

Die weiteren Analysen mit den Linienprofilen (Bild 5 und 6) zeigen die gleichen Effekte wie die Elementverteilungsbilder.

Aus den elektronenoptischen Untersuchungen, im Hinblick auf eine Reaktion ergibt sich zusammenfassend, daß eine geringfügige Reaktion möglicherweise auf einige Atomabstände unterhalb des Auflösungsvermögens (ca. $2\text{ }\mu\text{m}$) der Meßgeräte nicht ausgeschlossen werden kann.

Einen zusätzlichen Effekt findet man durch die REM-Untersuchung, und zwar durch die Aufnahmen von Einzelschichten der Metallisierung, wie Bild 7 und 8 zeigen.

Die Pd-Schicht im Bild 7 läßt deutlich erkennen, daß die Metallisierung beim BaTiO_3 nicht vollständig benetzt, so daß in der Queraufnahme ein punktförmiges Gebilde erzeugt wird (Bild 3 und 5).

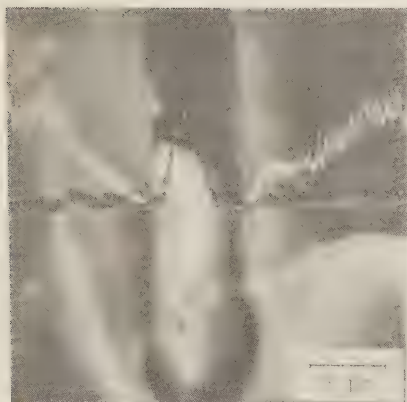


Bild 5 Linienprofile nach
Pd(braun) in einer Probe von
H-6000/Pd/H-6000 bei 1310°C
für 1h V : 3000 x, Meß. =50"



Bild 6 Linienprofile nach
Pd(braun) von H-6000/Pt-Au-
Pd/H-6000 bei 1310°C für 1 h
V:3000 x, Meßzeit = 50 sec

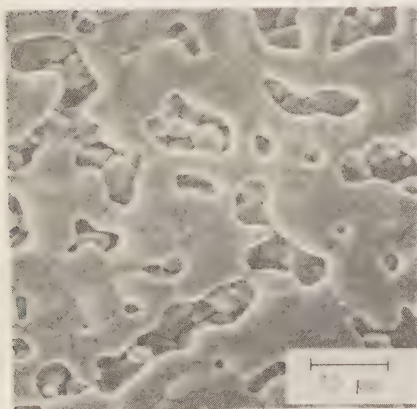


Bild 7 REM-Aufnahme einer
Einzelschicht der Metall-
isierung von Pd(Paste) auf
H-6000 V : 1000 x

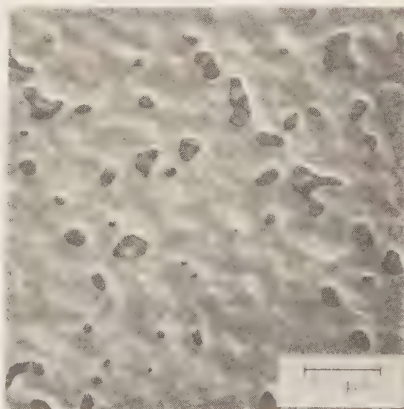


Bild 8 REM-Aufnahme einer
Einzelschicht der Metall-
isierung von Pt/Au/Pd(Paste)
auf H-6000 V : 1000 x

Die Metallisierung von Pt/Au/Pd (Bild 8) zeigt eine etwas geschlossener Schicht als Pd, worauf die kontinuierlichere Schichtbildung im Bild 6 zurückzuführen ist.

Es ist ein Beweis dafür, daß die Metalle bei gleicher Temperatur sich unterschiedlich verhalten.

Zur Erklärung der Erscheinungen wurden die Oberflächenspannungen herangezogen, worüber im nächsten Kapitel (siehe 4.2.) ausführlich diskutiert wird.

2.5. Oberflächenanalytische Untersuchungen

Da die elektronenoptische Untersuchung im letzten Kapitel gezeigt hat, daß eine mögliche Reaktion sich nur über einige Atomabstände entstehen könnte, wurden weitere Untersuchungen mit Hilfe von SIMS (Sekundär Ionen Massen Spektrometrie) und SCANIIR (Surface Composition by Analysis of Neutral and Ion Impact Radiation)- Analysen durchgeführt.

Solche Methoden bieten die Möglichkeit die obersten Monolagen eines Festkörpers mit Hilfe von Primärionen kontinuierlich abzutragen und durch Analyse der emittierenden Sekundärionen, oder auch der Photonen Konzentrationsprofile zu bestimmen.

2.5.1. Apparatur⁽⁺⁾ und Meßprinzip von SIMS

Die in einer Penning-Ionenquelle erzeugten Primärionen(Ar^+) werden zur Probe hin beschleunigt (z.B. auf 3,6 KeV), wo sie in einem Bereich (hier 0,9 mm Durchmesser) auf der Probe auftreffen, die unter einem Winkel (60°) gegen die Flächennormale geneigt ist (siehe Abb.8).

Die Ionenstromdichten der Primärionen (I_p) liegen je nach eingestellter Plasmadichte der Penning-Ionenquelle zwischen

(+) Die Messungen wurden von den Herren Hallwig und Schachttner bei Dr. Sockel, Inst. f. WW I der Univ. Erlangen durchgeführt.

0,5 und 10 mA/m².

Die Primärionen werden mit hoher kinetischen Energie beim Stoßen auf die Probe teilweise bis in gewisse Tiefen dringen . Dabei erfahren Energie und Impuls beider Stoßpartner nach ihren Gesetzen eine Änderung.

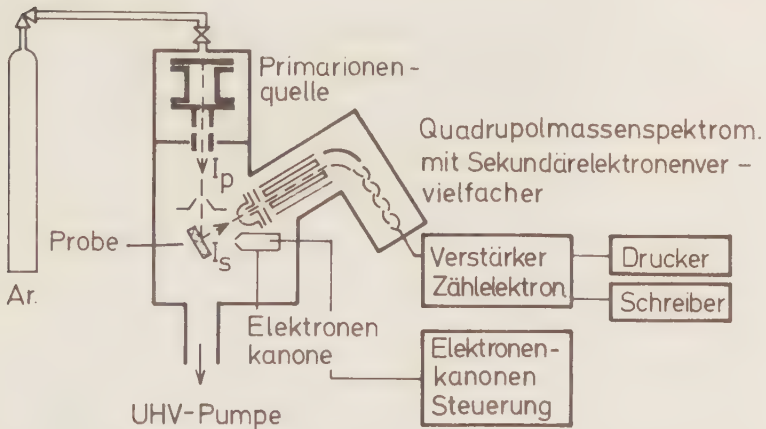


Abb.8. Experimenteller Aufbau der SIMS-Apparatur nach(23)

Es führen dann weitere Stoßprozesse, die der Beginn einer Stoßkaskade sind, zur Emission von Oberflächenteilchen. Es handelt sich dabei um eine "Zerstäubung" (24). Die Zerstäubungsvorgänge lassen sich in Teilschritte gliedern ;

- 1) Übertragung von Energie und Impuls,
- 2) Anregung der Oberflächen-teilchen
- 3) und schließlich Emission aus der Oberfläche.

Schematisch zeigt das die folgende Abbildung (Abb.9). Die aus der Oberfläche zerstäubten Teilchen bestehen aus Photonen, Elektronen, Neutralteilchen und Ionen, wobei die positiven und negativen Sekundärionen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Probe besonders gut geeignet sind.

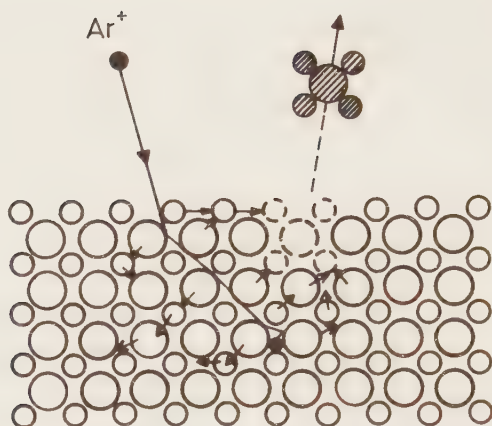


Abb.9. Schema der Zerstäubung von Oberflächenteilchen nach BENNINGHOVEN (25)

Die Sekundärionen (I_s) mit relativ niedriger kinetischen Energie werden im Quadrupol-Massenspektrometer, durch die Extraktionsspannung beschleunigt, auf das Quadrupolfilter fokussiert und im Quadrupol-Stabsystem nach ihren Ladung-Masse (e/m) - Verhältnissen getrennt. Die Ionen werden im elektrostatischen Feld des 90° - Ablenkkondensators zum Sekundärelektronenvervielfacher geleitet. Die dabei entstehenden Sekundärelektronenströme sind für die Konzentration des betreffenden Elements charakteristisch.

Auf diese Weise erhält man eine Analyse der Probe.

Über die SCANIIR-Analyse, bei der durch Primärionen angeregt und durch emittierende Photonen analysiert wird, sei auf die spezielle Literatur nach BACH (26) verwiesen.

2.5.2. Meßergebnisse und Diskussion

Die durch SIMS ermittelten Konzentrationsprofile sind in der Abb. 10. gemeinsam dargestellt. Dabei wurde die relative Intensität gegen die Meßzeit aufgetragen. Die verwendete Probe bestand wegen der niedrigen Abtragrate

durch Primärionen aus einer einzelnen metallisierten Keramik-Schicht (Pd auf H-6000 wie Bild 7).

Die Schichtdicke der Metallisierung lag im Bereich von 3 - 4 μm .

Zur Untersuchung kamen die Sekundärionen von Ba, Ti, BaO, TiO und Pd nach der folgenden Massenzahl ;

<u>Elemente</u>	<u>Massenzahl</u>
Ba	138
Ti	48
BaO	154
TiO	64
Pd	106

wobei die Zerstäubung bzw. das Abtragen der Probe zunächst von der Seite der Metallisierung angefangen wurde.

Die Konzentrationsprofile in der Abb. 10 zeigen jedoch, daß die Ba- und Ti-Anteile von Anfang an stark auftreten. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich an der unvollständig bedeckten Metallisierungsschicht (siehe Bild 7).

An der Stelle A1 auf Abb. 10 zeigen die Profile eine hohe Anfangsintensität, die vermutlich auf die Oberflächenleitfähigkeit durch die Pd-Schicht zurückzuführen ist.

Der Einfluß der elektrischen Leitfähigkeit an dem Oberflächenbereichen ist nach (27) so groß, daß die Nachweisempfindlichkeiten und die Abtragraten zu unterschiedlichen Verhältnissen führen.

Außerdem zeigen die Profile auf Abb. 10 im Bereich 1₁ besondere Verhältnisse, die als Phasenübergang von Pd zu BaTiO₃ betrachtet werden könnten. Eine deutliche Aussage bezüglich einer Reaktionszone kann jedoch nicht gemacht werden.

Dazu müssen die verschiedene Parameter der SIMS-Analyse wie

- 1) schlechte Sekundärionenausbeute wegen der hohen Massenzahl

- 2) die Isotopen-Effekte der Elemente (z.B. Pd¹⁰⁶ beträgt maximal 27 %)

- 3) und die Aufladeeffekte der Probe berücksichtigt werden.

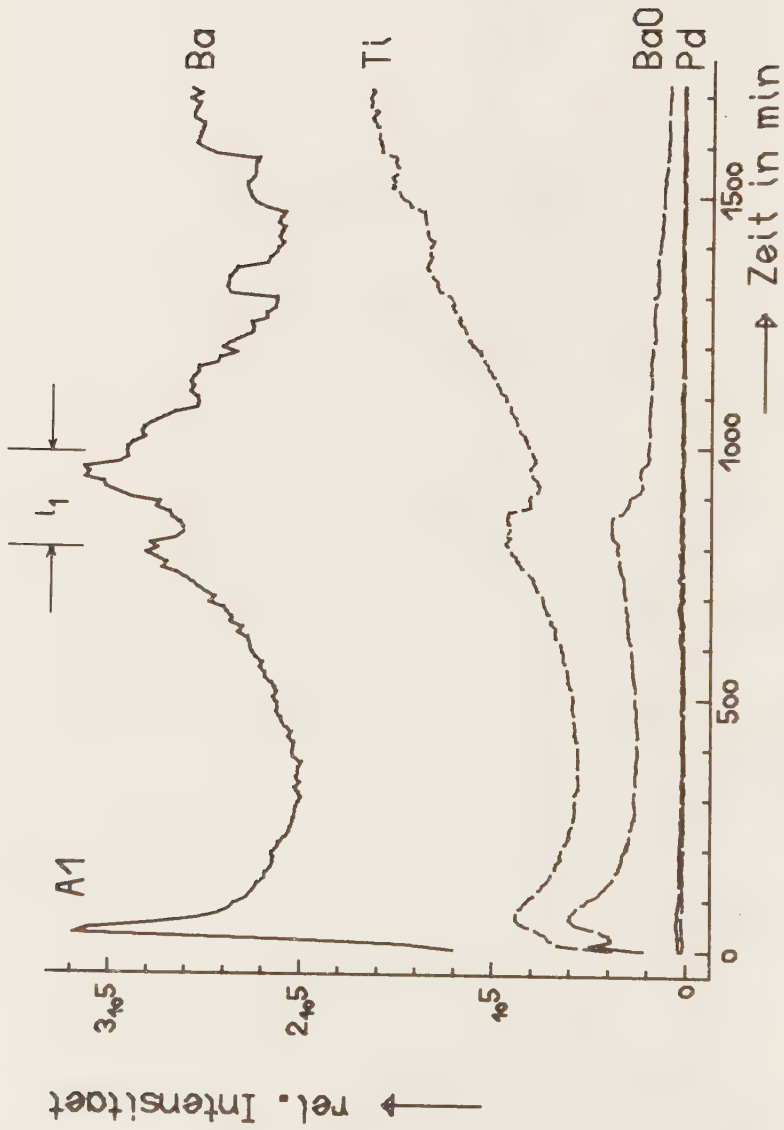


Abb. 10. SIMS - Kurven von H-6000 mit Pd-Paste

Ein Beispiel der SIMS-Probe zeigt Bild 9, das die Metallisierungsschicht nach der Meßzeit von etwa 900 Minuten vollständig abgetragen wurde.

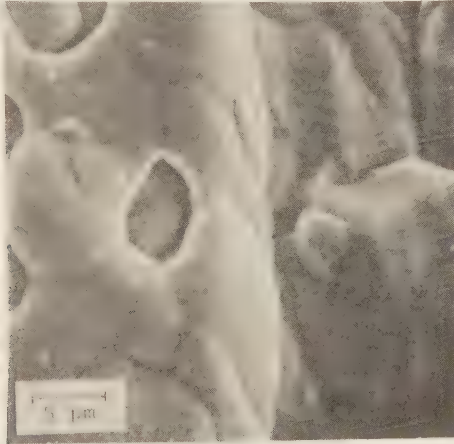


Bild 9. REM-Aufnahme einer SIMS-Probe, die rechts Hälfte der Pd-Schicht vollständig abgetragen ist. V : 3000 x , Kippwinkel : 0°

SCANIIR-Messungen⁽⁺⁾ von nicht metallisierter Keramik zeigten eine Verarmung von Ti-Stellen an der Oberfläche der Keramik. Dies deutet auf ein Vorhandensein von Ti-Leerstellen hin. Zur Bestimmung der Konzentrationsprofile von Pd bzw. Pt, der metallisierten Keramik reichte die Nachweisempfindlichkeit jedoch nicht aus, da die Emission der charakteristischen Spektren dieser Elemente durch den Ionenbeschuß nicht ausreichend war (28).

(+) Die SCANIIR-Messungen wurden von Dr. BACH im Jena^{er} Glaswerk Schott & Gen. Mainz durchgeführt.

2.6. Spektroskopische Untersuchung

Der weitere Verlauf der Reaktion wurde mit Hilfe der Elektronenspinresonanz (ESR) verfolgt, mit dem Ziel, das Vorhandensein von Fehlstellen zu erkunden und gegebenenfalls deren mögliche Beteiligung bei der Metallisierung zu ermitteln. Unter Fehlstellen sollen hierbei sowohl Bindungen mit ungepaarten Elektronen (gebrochene oder nichtstöchiometrisch zusammengesetzte Bindungen) als auch dreiwertige Ti-Ionen (Ti^{3+}) neben den im BaTiO_3 normalerweise vorhandenen Ti^{4+} - Ionen verstanden werden. Liegt ein Ti^{3+} - Ion vor, so kann es als $3d^1$ der Elektronenkonfiguration eindeutig mit der ESR identifiziert und sein Reaktionsverhalten verfolgt werden.

2.6.1 Zu den Grundlagen der ESR

Ein wesentliches Merkmal des Elektrons, das im Zusammenhang mit der ESR-Methode zu sehen ist, ist der Spin (S) mit den Quantenzuständen $S = \pm 1/2$.

Der Nachweis der Ionenarten wie z.B. Ti^{3+} erfolgt unter der Einwirkung eines äußeren statischen Magnetfeldes (H). Die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Magnetfeld führt zu einer Aufspaltung der entarteten Zustände und zur Bildung zweier Energieniveaus der folgenden Art (Abb.11).

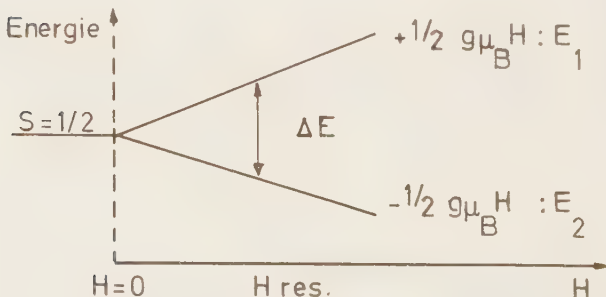


Abb. 11. Energie-Aufspaltung für ein freies Elektron im Magnetfeld H.

Bei Angebot passender elektromagnetischen Energie vom Betrag

$$\Delta E = h\nu = E_1 - E_2 = g \cdot \mu_B \cdot H_{\text{res.}}, \quad (2,6)$$

wobei $g = g$ - Faktor, μ_B = Borsches Magneton ist, wird eine Resonanzabsorption indurziert und ein Spektrum erhalten, das für das untersuchte System charakteristisch ist.

Als wesentliche Größe zur Charaktrisierung des Systems ist der g -Faktor anzusehen. Er beträgt für freie Elektronen 2,0023. Bei im Festkörper vorliegenden Ionen weicht er von diesem Wert ab, je nach der chemischen Bindung.

Das liegt daran, daß die Drehimpulsquantenzahlen S , L und J stark in die chemische Bindung eingehen und damit den g - Faktor

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2 J (J+1)} \quad (2,7)$$

stark beeinflussen (J = die Gesamtdrehimpulsquantenzahl). Der g - Faktor, der aus dem gemessenen Spektrum bestimmt wird, stellt also eine sehr wichtige Größe dar.

2.6.2 Verwendete Apparatur und Proben

2.6.2.1 Apparatur

Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian E 9-Spektrometer im X-Band (9,13 GHz), bei einer Temperatur von 4,2 K unter Verwendung von flüssigem Helium aufgenommen. Das Modulationsfeld betrug 1-2 G bei einer Frequenz von 100 KHz.⁽⁺⁾

Die Tieftemperaturmessungen wurden deshalb vorgenommen, um die Spin-Gitter Relaxationseffekte ausgedrückt in der Spin-Gitterrelaxationszeit τ zu vergrößern.

Die Abhängigkeit der Relaxationszeit von den anderen Parametern ist durch den Ausdruck

$$\tau = \frac{\Delta L^6 \cdot 10^4}{\lambda^2 \cdot H^2 \cdot T^7} \quad (2,8)$$

(+) Die Messungen wurden im Institut für angewandte Physik der Univ. Erlangen durchgeführt.

gegeben, wobei ΔL der Abstand zwischen den energetisch tiefsten Bahnniveaus, λ der Spin-Bahn Kopplungsfaktor und T die absolute Temperatur bedeuten (29).

Man sieht, daß zur Erreichung einer genügend großen Relaxationszeit τ der Abstand ΔL und die Temperatur T eine entscheidende Rolle spielen.

Die Relaxationszeit der Ionen mit kleinem ΔL , zum Beispiel Ti^{3+} , Mn^{3+} oder Co^{2+} ist bei Zimmertemperatur so kurz, daß Spektren am besten bei tiefen Temperaturen mit längerer Relaxationszeit τ beobachtet werden.

2.6.2.2. Proben

Um die Metallisierungseffekte genau zu verfolgen, wurden nichtmetallisierte Proben aus undotiertem $BaTiO_3$ und H-6000 (dotiertes $BaTiO_3$) zum Vergleich verwendet.

Die Metallisierungen wurden mit Hilfe des Sputterverfahrens (siehe das Prinzip in 2.5.1) möglichst dünn (ca. 1 μm) mit Pd oder Pt vorgenommen.

Zum Vergleich wurden die Metallpasten ebenfalls aus Pd bzw. Pt verwendet.

Die auf gleiche Weise hergestellten Proben (siehe 2.2.1) wurden senkrecht zur Metallisierungsfläche in der Größe von ca. 1x1x2 mm abgeschnitten.

Es wurde dabei versucht, das Probenvolumen möglichst gleich zu halten, um somit die Intensität der Spektren vergleichbar verfolgen zu können.

2.6.3. Meßergebnisse und Diskussion

Das Spektrum der H-6000 Probe zeigt Abb. 12. Es enthält zwei Signale A und B. Bei diesem Spektrum handelt es sich um dotierte $BaTiO_3$ -Keramik, ohne Metallisierung. Es sollte festgestellt werden, ob das $BaTiO_3$ ein ESR-Spektrum zeigt. Dabei zeigte sich, daß die Messung bei $BaTiO_3$ erst bei tiefer Temperatur möglich ist.

Es wurden folgende Meßbedingungen verwendet ;

Modulationsamplitude	0,8 G
Mikrowellenleistung	0,01 mW
Zeitkonstante	0,1
Verstärkung	1000
Meßtemperatur	4,2 K
Meßfrequenz	9,12 GHz

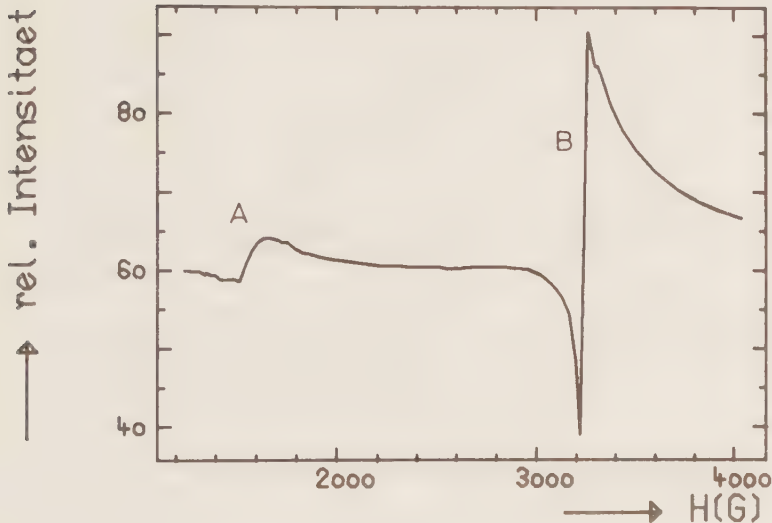


Abb. 12. ESR-Spektrum von H-6000, ohne Metallisierung, die unter Luftatmosphäre bei 1310°C 1 h gesintert ist.

2.6.3.1. Zuordnung der paramagnetischen Zentren

Es erhebt sich nun die Frage, welche Zentren sind für das Spektrum verantwortlich ? Um diese Frage zu beantworten, ist es erforderlich, die genaue "Struktur" der beobachteten ESR-Signale zu kennen.

In Abb. 13 wurde Teil A des Spektrums gespreizt aufgenommen und das folgende Absorptionsspektrum erhalten.

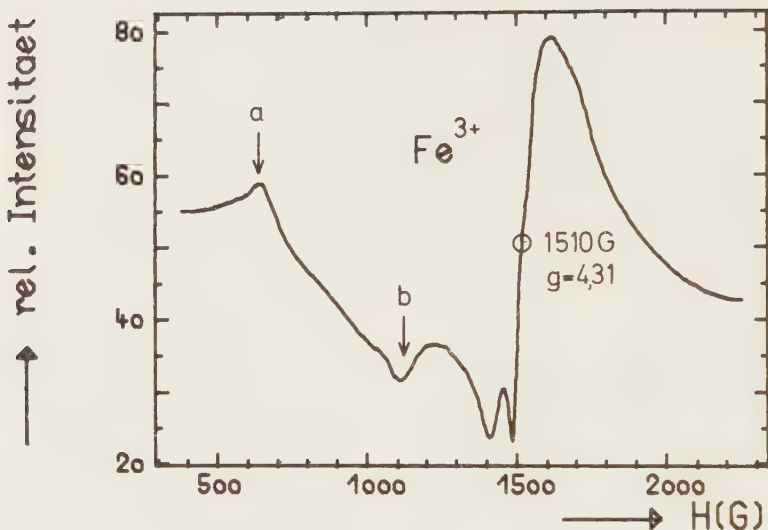


Abb. 13. ESR-Spektrum von A von Abb. 12 mit veränderten Meßbedingungen : Modulation 2 G, Mikrowellen 0,05 mW, Zeitkonstant 0,1 und Verstärkung 1600

Zur Interpretation der Spektren wurden die g - Werte nach der Beziehung

$$g = 0,714 \cdot \frac{V \text{ (GHz)}}{H \text{ (KG)}} \quad (2,9)$$

ermittelt, wobei $\mu_B = 0,9274 \cdot 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ (nach GIORGI-MIE) eingesetzt ist.

Die ermittelten g - Werte sind :

<u>Resonanzfeld (G)</u>		<u>g - Faktor</u>
1510	:	4,31
660 (a)	:	9,87
1140 (b)	:	5,71

Das Resonanzsignal $g = 4,31$ tritt auch in vielen Gläsern auf und ist für Fe^{3+} typisch (30).

Dieses Signal wurde auch von KEDZIE et. al. (31) in CaWO_4 wie von BÖHM und BAYER (32) in TiO_2 -haltigem Glas

Fe^{3+} zugeordnet.

Das parallele Verhalten der beiden anderen Resonanzen mit $g = 9,87$ und $g = 5,71$ zeigt, daß diese auch von Fe^{3+} herrühren.

Zu ihrer Deutung muß folgendes berücksichtigt werden : Fe^{3+} hat in der d-Schale fünf Elektronen, d.h. $3d^5$.

Der Grundzustand ist ein S-Zustand mit dem Term ${}^6S_{5/2}$.

Der Spin $S = 5/2$ spaltet sich unter der Einwirkung eines H-Feldes in das Sextett $\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$ auf (33).

Von GAINON (34) wurde festgestellt, daß Fe^{3+} im PbTiO_3 - Einkristall Resonanzsignale bei $g \approx 2$ und $g \approx 6$ besitzt.

Es wurde angenommen, daß Fe^{3+} aufgrund des Ionenradius Ti^{4+} - Plätze einnimmt, so daß das Fe^{3+} - Zentrum eine starke axiale Symmetrie zeigt.

Weitere Untersuchungen zeigen ähnliche Effekte, die von KIRKPATRICK (35) beim SrTiO_3 und von CARTER und OKAYA (36) beim TiO_2 (Rutil) gemessen waren.

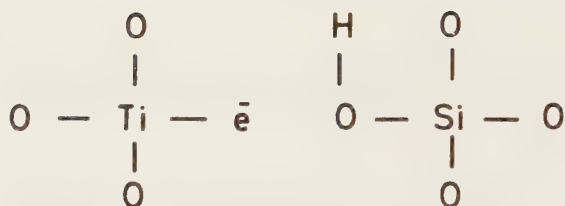
Mit der verfeinerten Messung von DOWSING und GIBSON (37) beim "high-Spin" Zustand von Fe^{3+} wurde festgestellt, daß die Absorptionsspektren bei 650-700 G, 1500 G und bei 1100 G, 3300 G in Dublett aufgespalten.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß die Signale $g = 4,31, 9,87, 5,71$ und $g \approx 2$ (in Abb. 14) zum Fe^{3+} gehören. Dieses Fe^{3+} tritt hier auf als Verunreinigung, was mit der Erfahrung im Einklang steht.

Die nächste Frage betrifft nun das starke Signal B von Abb. 12. Dieses Signal wurde wie vorher gespreizt aufgenommen und die folgende Abb. 14 erhalten.

Untersuchungen von Ti-haltigen Gläsern haben gezeigt, daß unter geeigneten Bedingungen Ti^{3+} gebildet werden kann und daß dieses Ti^{3+} ein ESR Spektrum ergibt, mit $g \approx 2$.

BÖHM (32) reduzierte Ti-haltige Gläser mit H_2 und erhielt dabei ein starkes Signal der selben Gestalt wie in Abb. 14. Die Bildung von Ti^{3+} -Zentren in den Ti-haltigen Silikatgläsern unter reduzierender Atmosphäre kann wie folgt dargestellt werden.



Die Absorptionssignale des Ti^{3+} zeigen eine Verzerrung der Oktaeder-Symmetrie (Oh) als Folge des Jahn-Teller Effektes (38) (39).

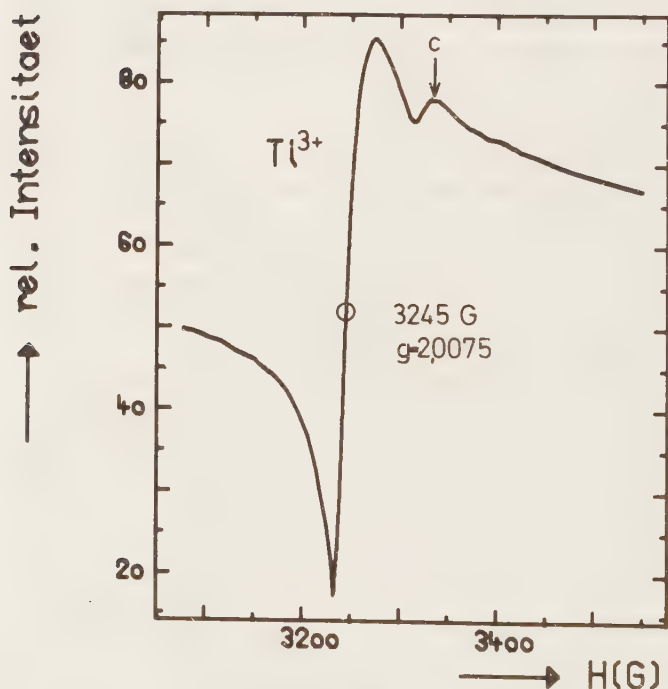


Abb. 14. ESR-Spektrum Teil B aus Abb. 12.

Das Jahn-Teller Theorem besagt, daß in einem entarteten elektronischen Zustand bei verzweigten Strukturen eine Verzerrung einsetzt, die zu einer Symmetrierniedrigung führt und daraus eine Aufspaltung des entarteten Zustandes

zur Folge hat (33).

Das heißt, es tritt auch beim Ti^{3+} eine Aufspaltung auf. Das ungepaarte Elektron in der d-Schale ($3d^1$) besetzt den Grundzustand t_{2g}^1 , in einer Oh-Symmetrie.

Die Energien der d-Bahnfunktionen nach der Verzerrung lassen sich an Hand des Aufspaltungsschemas besser verdeutlichen, wie in (40) zu sehen ist.

ESR-Untersuchungen an BaTiO_3 , sowohl an ein- als auch an polykristallinem liegen nur wenige vor.

Untersuchungen des Ti^{3+} selbst sind dabei noch seltener. TAKEDA und WATANABE (41) untersuchten BaTiO_3 mit der ESR und bekamen ESR-Signale, die sie als Darstellung von F-Zentren nannten.

Genauere Angaben über die Natur Dieses Zentrums wurde dabei nicht gemacht. Die g - Faktoren der von den genannten Autoren gemessenen ESR-Signale hatten die Werte $g_{\parallel} = 1,930$ bzw. $g_{\perp} = 1,911$.

Nach der bisherigen Diskussion in der Literatur kann man sagen, daß im vorliegenden System " BaTiO_3 " neben Fe^{3+} als Verunreinigung Ti^{3+} für das beobachtete ESR Spektrum von Abb. 14 verantwortlich ist. Das ist gleichbedeutend, daß im BaTiO_3 nicht nur Ti^{4+} -Ionen vorliegen, sondern auch Ti^{3+} . Diese Ti^{3+} -Ionen können als Fehlstellen betrachtet werden.

Das Verhalten des Ti^{3+} im BaTiO_3 wurde nun in Abhängigkeit von verschiedenen Brennatmosphären verfolgt.

Zu diesem Zweck wurden die Proben bei 1310°C unter verschiedenen Atmosphären behandelt. Zur Erreichung der unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrucke (P_{O_2}) wurden Sauerstoff, Stickstoff, Formiergas (70/30) und Wasserstoff verwendet.

Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase wurde mittels eines Druckmanometers auf ca. 25 ml/h konstant gehalten. Alle Proben wurden bei gleicher Temperatur (1310°C) und Haltezeit (1 h) gesintert.

Abb. 15 zeigt die ESR-Spektren, die für H-6000 allein unter verschiedener Atmosphäre erhalten wurden.

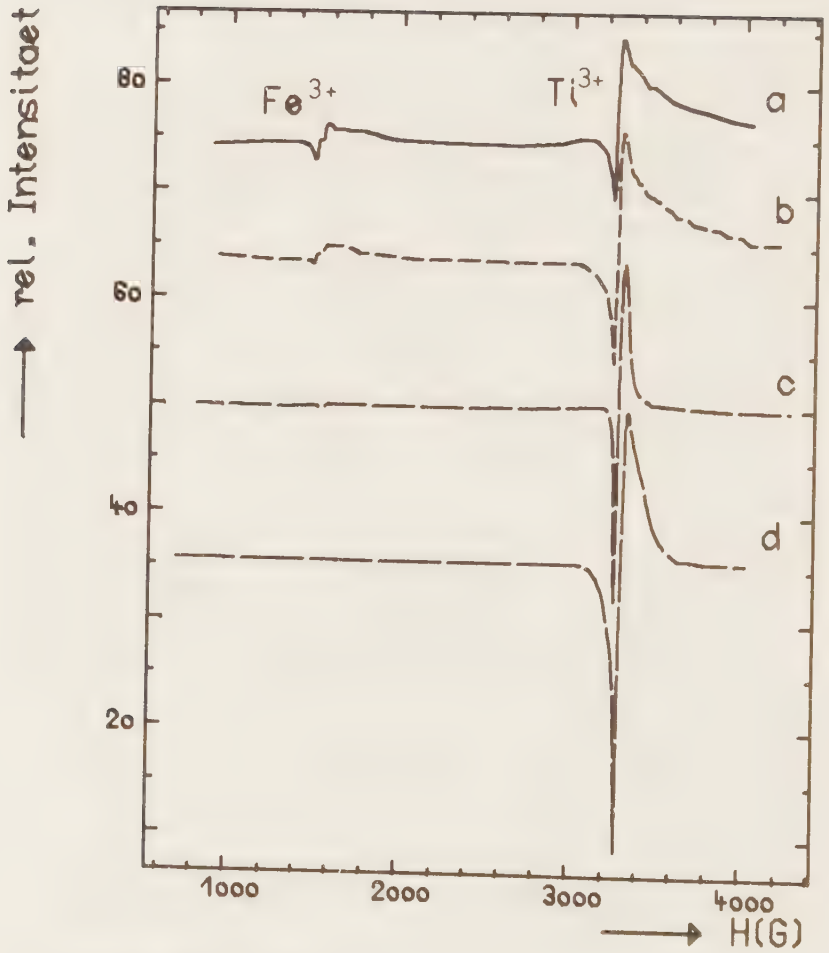


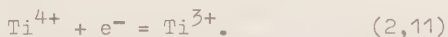
Abb. 15. ESR-Spektren von H-6000 (allein) unter verschiedener Atmosphäre, a=Sauerstoff, b=Stickstoff, c=Formiergas (70/30), d=Wasserstoff.

Wie Abb. 15 zeigt, ändern sich die Fe^{3+} und Ti^{3+} Signale in charakteristischer Weise mit den einzelnen Atmosphäre. Die Intensität der Fe^{3+} -Signale nimmt mit zunehmender Reduktion ab, während die des Ti^{3+} sehr stark zunimmt. Dieses Verhalten der beiden Ionen bezüglich der reduzierenden Atmosphäre hängt mit folgenden Mechanismen zusammen : Unter reduzierender Atmosphäre werden Gittersauerstoffatome frei, je nach dem eingestellten Sauerstoffpartialdruck. Dadurch können auch die Sauerstoffleerstellen erzeugt werden. Die Anionenleerstellen lassen sich leicht positiv ionisieren, wobei Elektronen quasifrei werden. Solche Elektronen, die sich leicht von den Anionenleerstellen entfernen lassen, können von den Nachbarionen (Kationen) aufgenommen werden. Die Reduktion des Fe^{3+} läßt sich hierbei wie folgt darstellen :



Das Fe^{2+} mit der geraden Elektronenzahl ($3 d^6$) zeigt im allgemeinen kein ESR-Spektrum ($3d^4$). Die Bildung dieses Fe^{2+} erfolgt auf Kosten des Fe^{3+} , weshalb dessen Fe^{3+} -Spektrum auf diese Weise verschwindet.

Die Reduktion des Ti^{4+} zum Ti^{3+} erfolgt nach folgendem Schema :



Das Ti^{4+} wirkt als Elektronenfalle und geht ins paramagnetische Ti^{3+} ($3 d^1$) über, was durch die Zunahme der Intensität des Ti^{3+} Signals bestätigt wird.

2.6.3.2. Die Perowskit-Struktur und ihr Verhalten unter ESR

Bariumtitanat (BaTiO_3) kristallisiert bekanntlich oberhalb der Curie-Temperatur (120°C) in der kubischen Perowskit-Struktur.

Abb. 16 zeigt eine ideale Struktur des Perowskitgitters. Die Ecken des Würfels sind von den relativ großen Kationen (z.B. Ba^{2+}) besetzt, während das in der Mitte befindliche Ion (z.B. Ti^{4+}) oktaedrisch von 6 auf den Würfelflächen

sitzenden O^{2-} - Ionen umgeben ist.

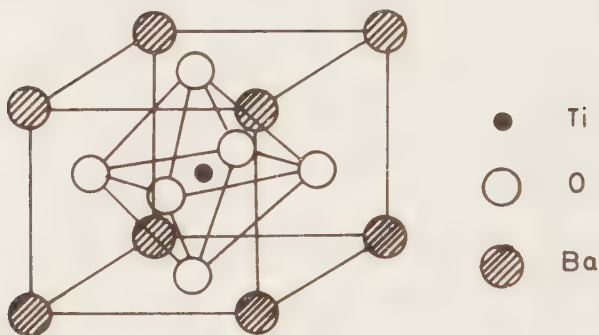


Abb. 16. Perowskitstruktur des kubischen $BaTiO_3$ -
kristalls oberhalb der Curie-Temperatur

Das größere A-Ion hat die höhere Koordinationszahl ($KZ=12$) und das kleinere B-Ion besitzt die niedrigere Koordination ($KZ=6$). Nach der Goldschmidtschen Regel wird Toleranzfaktor t wie folgt definiert,

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2,12)$$

wobei die zulässige Abweichung für die Perowskit-Struktur zwischen 0,8 und 1,1 liegt (42).

Entlang der Ti-O-Ti-O Ketten verfügt das Ti-Ion über einen relativ großen Raum und kann dabei leicht verschoben werden. Beim Abkühlen unter $120^\circ C$ bewegen sich Ti-Ionen in Richtung auf die O^{2-} - Ionen zu. Dabei ändert das Kristallgitter seine Symmetrie und wird tetragonal.

Unterhalb $5^\circ C$ tritt eine zweite Phasenumwandlung vom tetragonal nach rhombisch auf. Bei etwa $-80^\circ C$ kommt es schließlich zur dritten Symmetrieänderung, nämlich von der rhombischen zur trigonalen.

Die folgende Abbildung zeigt einen Überblick über die Phasenumwandlung des $BaTiO_3$ -Kristalls (Abb. 17).

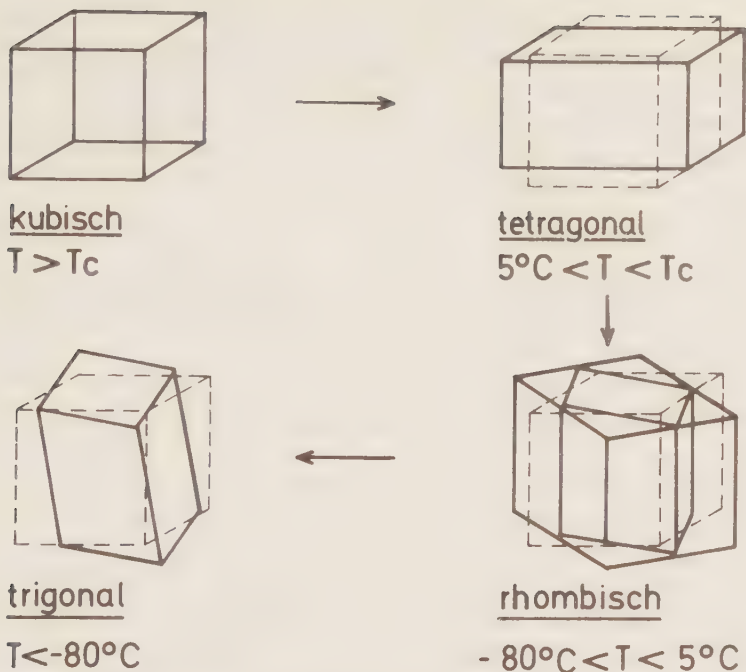


Abb. 17. Phasenumwandlungen der Bariumtitanate
nach FORSBERGH (43)

Es ist zu erwarten, daß die Symmetrie der Bariumtitanate bei Tieftemperaturmessungen der ESR durch Phasenumwandlung verändert ist.

Wie Abb. 17 zeigt, wird das BaTiO_3 unterhalb -80°C zur trigonalen Struktur umgewandelt, d.h. das BaTiO_3 nimmt während der ESR-Messung, die bei 4,2 k durchgeführt wurde, die trigonale Struktur an.

Das gebildete Ti^{3+} muß daher auch diese Symmetrie annehmen. Die für diesen Fall zu erwartenden verschiedenen g - Faktoren konnten im Spektrum (Abb.14) nicht beobachtet werden. Dies liegt höchstwahrscheinlich am polykristallinen Charakter des Materials.

Der in der vorliegenden Arbeit ermittelte g-Faktor ($g = 2,007$) stimmt gut überein mit dem für Ti^{3+} - Symmetrie in anderen Materialien gefundenen g-Wert (38) (39). Außerdem besitzt Ti^{3+} im allgemeinen eine Absorption bei 21000 cm^{-1} (39). Mit diesem Wert und der Spin-Bahnkoppelungskonstante λ von 154 cm^{-1} (44) des freien Ions läßt sich mittels der Beziehung,

$$g = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta} \quad (2,13)$$

ein mittlerer g-Faktor von $g = 1,944$ berechnen.

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem in der vorliegenden Arbeit gemessenen g-Wert.

Es soll nun verfolgt werden, wie sich das Ti^{3+} in Abhängigkeit von der Metallisierung verhält.

2.6.3.3 Das Verhalten des Ti^{3+} bei der Metallisierung

Mit der Existenz des starken Ti^{3+} - ESR - Signals ist einmal die Möglichkeit gegeben, das Verhalten des $BaTiO_3$ bei der Metallisierung zu verfolgen und zum anderen die Möglichkeit, die Rolle der "Defektstellen" zu erkennen. Zu diesem Zweck wurden diese Proben mit dem jeweiligen Metall besputtert und bei 1310°C unter Luftatmosphäre gesintert. Es wurden als Einbrennzeiten 1 h, 10 h und 100 h gewählt.

In Abb. 18 ist das Verhalten des Ti^{3+} - Signals nach der Metallisierung von H-6000 mit Pd nach verschiedener Einbrenndauer gezeigt.

Um die Effekte deutlicher darzustellen, wurden die Meßsignale von 10 h und 100 h nach rechts verschoben. Wie man deutlich sieht, nimmt die Intensität von Ti^{3+} mit zunehmender Einbrenndauer sehr stark zu.

In der selben Zeit bleibt das Signal von Fe^{3+} unverändert, was gleichbedeutend damit ist, daß Fe^{3+} keine Rolle hierbei spielt.

Die Intensitätszunahme von Ti^{3+} kann nun verschiedene Ursachen haben. Einmal kann es sein, daß das Ti^{3+} seinen Zustand - ohne Erhöhung der Zahl der Ti^{3+} Zentren - als Folge einer Wechselwirkung mit Pd geändert hat, zum anderen kann es aber sein, daß die Konzentration des Ti^{3+}

bei der Metallisierung zugenommen hat.

Dies würde eine weitere Reaktion des Ti^{4+} bedeuten, was ebenfalls eine Folge der Wechselwirkung zwischen Metall und Ti^{4+} sein kann.

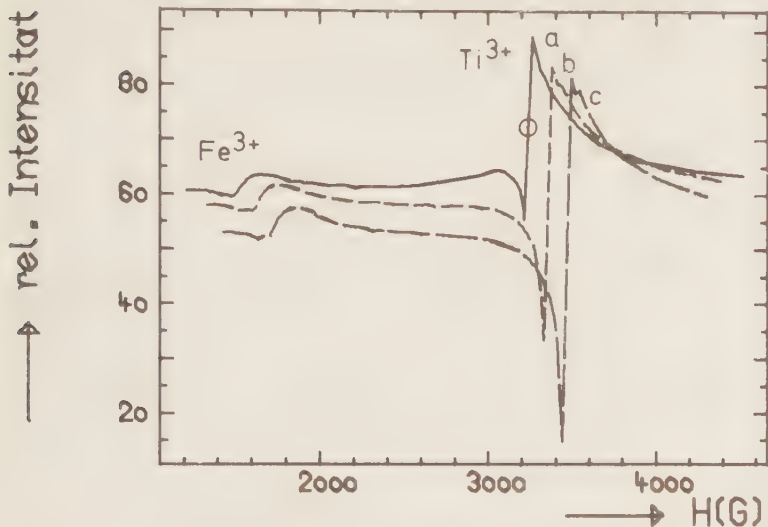


Abb. 18. ESR-Spektren von mit Pd(Sputtern) metallisierten H-6000 in Abhängigkeit von der Einbrenndauer, a = 1 h, b = 10 h und c = 100 h.

Um nun festzustellen, ob die beobachtete Intensitätszunahme durch eine Konzentrationserhöhung der Ti^{3+} - Zentren verursacht war, wurden die $BaTiO_3$ -Proben ohne Metallisierung den gleichen Behandlungen unterworfen und die jeweiligen Spektren aufgenommen.

Die Abb. 19 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Im Gegensatz zu den metallisierten Proben bleibt das Ti^{3+} - Signal im wesentlichen unverändert.

Ebenso wie mit Pd wurden auch die Proben mit Pt metallisiert und analog untersucht. In Abb. 20 sind die Ergebnisse dargestellt. Auch hier wird eine starke Zunahme des Ti^{3+} - Signals beobachtet, während das Fe^{3+} wiederum unverändert bleibt.

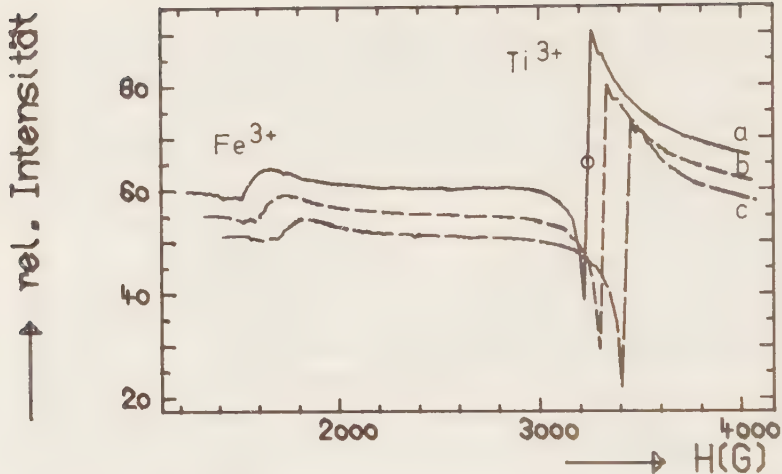


Abb.19. ESR-Spektren von H-6000 ohne Metall, in Abhängigkeit von der Einbrenndauer a=1 h, b=10 h und c=100 h.

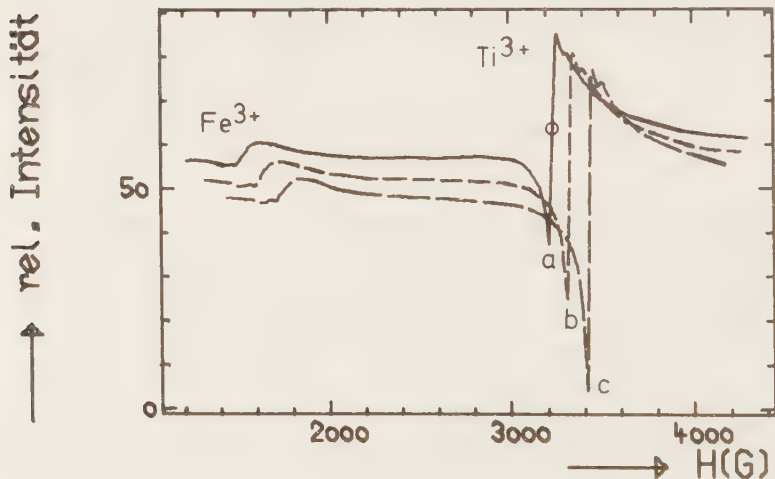


Abb.20. ESR-Spektren von H-6000 mit Pt (Sputtern) nach den Einbrenndauern a=1 h, b=10 h und c=100 h.

Es wurden desweiteren der Einfluß der mit Hilfe von Pasten erzeugten Metallisierung untersucht, wie es den praxisnahen Bedingungen entspricht. Außerdem kann hier davon ausgegangen werden, daß die Metallteilchen in der Paste eine höhere Aktivität besitzen als in der besputterten Probe.

Dadurch kann auch eine stärkere Wechselwirkung mit den Ti - Ionen erwartet werden.

Die Ergebnisse zeigten tatsächlich eine viel stärkere Wechselwirkung mit den Ti - Ionen als im Falle der besputterten Proben (Abb.18). Dies äußerte sich in einer so starken Zunahme des Ti^{3+} - Signals, daß die 100 Stunden-Proben beispielsweise nicht unter den gewählten Meßbedingungen mehr aufgenommen werden konnten.

Diese Effekte wurden auch beim reinen, eisenfreien $BaTiO_3$ erhalten. In Abb.21 ist zunächst das ESR-Spektrum des undotierten $BaTiO_3$ ohne Metallisierung dargestellt. Wie in der H-6000 Probe (Abb.19) bleibt hier auch das Ti^{3+} - Spektrum unverändert.

Im Spektrum des mit Pt besputterten ist eine sehr starke Zunahme des Ti^{3+} - Signals zu beobachten (Abb.22).

Die entsprechenden Messungen mit der Paste brachten ähnliche Ergebnisse wie bei H-6000, aber mit einem viel stärker ausgeprägten Effekt für das Ti^{3+} - Verhalten.

Die bislang dargestellten Metallisierungseffekte können wie folgt zusammengefaßt werden :

- 1) Die Ti^{3+} - Intensität nimmt unter Luftatmosphäre mit zunehmender Einbrenndauer zu.
- 2) Das ESR-Signal des Ti^{3+} zeigt nach der Metallisierung eine mehr oder weniger starke Asymmetrie (Abb.18).
- 3) Es findet eine geringe Abweichung der g-Werte des Ti^{3+} bei der metallisierten gegenüber der nicht-metallisierten H-6000 Probe statt.
Diese g-Werte weichen ebenfalls von dem des freien Elektrons $g_e = 2,0023$ ab.

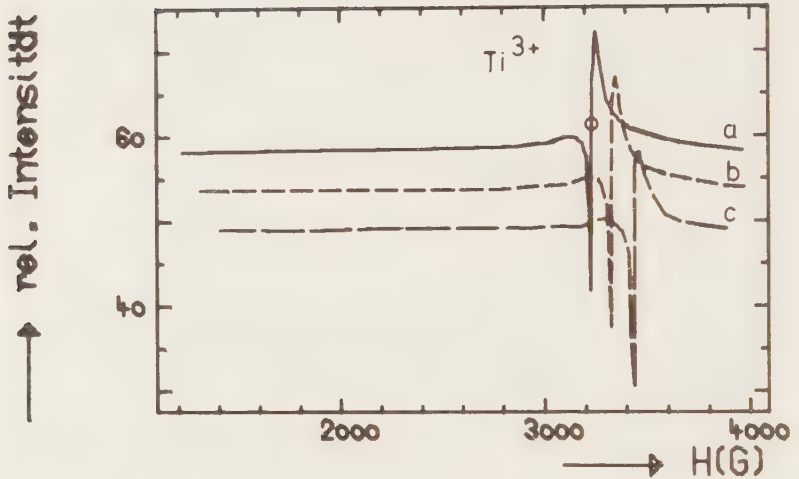


Abb. 21. ESR-Spektren von undotiertem BaTiO₃ allein nach der Einbrenndauer a=1 h, b=10 h und c=100 h

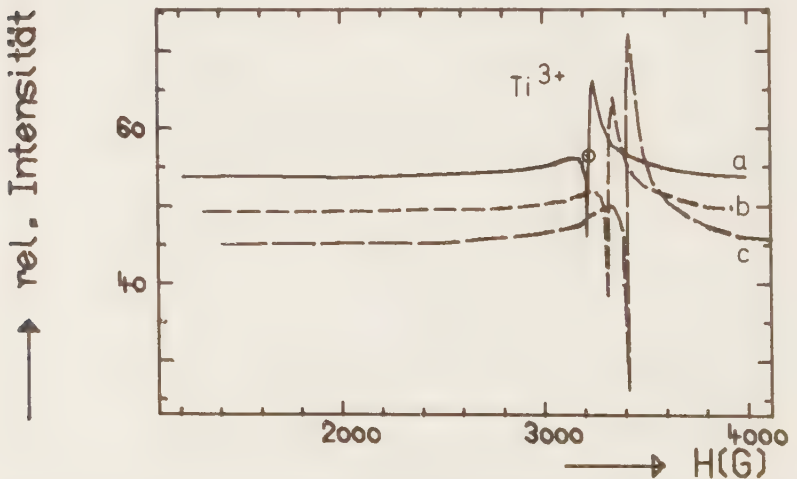


Abb. 22. ESR-Spektren von undotiertem BaTiO₃ mit Pt(Sputtern) nach der Einbrenndauer a=1 h, b=10 h und c=100 h

<u>Probe</u>		<u>g-Werte</u>
H-6000(allein)	=	2,0075
H-6000 mit <u>Pd</u> (Sputtern)	=	2,0131
H-6000 mit <u>Pt</u> (Sputtern)	=	2,0132

- 4) Die von anderen Autoren (41)(45)(46) gefundenen Pt^{3+} - Signale wurden hier nicht beobachtet. Möglicherweise überlappen sich diese Resonanzen mit den des hier gemessenen Ti^{3+} . Ein Vergleich der g-Werte der Pt^{3+} -Signale zeigt dies deutlich, da von ŠROUBEK (45) $g_{\parallel} = 2,041$ und von ŠIMÁNEK (46) $g = 1,950$ angegeben wurden.
- 5) Pd und Pt zeigen unterschiedliche Wechselwirkungen mit der BaTiO_3 -Keramik. Dies kommt in der unterschiedlichen Intensität des Ti^{3+} -Signals zum Ausdruck. Pd besitzt dabei die stärkere Wechselwirkung.

2.C.3.4. Strukturmodell zum Einbau von Pt bzw. Pd im BaTiO_3

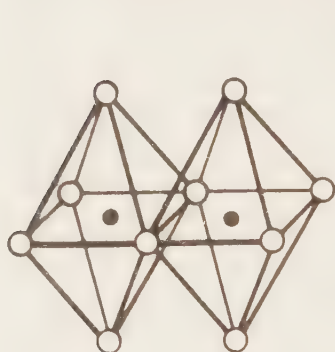
Der Einbau von Pt auf Ti-Gitterplätze kann ohne weiteres erfolgen, da sowohl die Ladungen als auch die Ionenradien übereinstimmen. Dies kann aber nur erfolgen, wenn Ti - Leerstellen vorhanden sind, da sonst der Energieaufwand zur Erzeugung der benötigten Ti - Leerstellen sehr hoch sein würde.

Diese Ti - Leerstellen sind bereits vorhanden, wie dies durch die SCANIIR - Messung gezeigt wurde.

Der Einbau von Pt an Ti-Plätze erfolgt nun unter Mitwirkung der Ba - O -Bindung. Durch den Einbau von Pt ändern die Ba - Ionen ihre Symmetrie, so daß eine Transformation der TiO_6 -Oktaederkette erfolgt und eine Verschiebung der Ba-Gitterparameter stattfindet. Durch diese Symmetrieänderung findet eine Deformation der Umgebung statt, wobei die Ti- und Pt-Ionen aufgrund der elektrostatischen Abstoßung von den einzelnen Oktaedern auseinander gedrängt werden.

Es bildet sich dabei eine Art Doppeloktaeder, das durch eine gemeinsame Kante miteinander verbunden sein kann, obwohl BLATTNER et. al (47) ein Doppeloktaedermodell mit gemeinsamer Fläche behaupten.

In Abb.23 ist ein Doppeloktaedermodell mit eingebautem Pt mit einer gemeinsamen Kante dargestellt.



●Ti, ●Pt, ○O, ⊙Ba

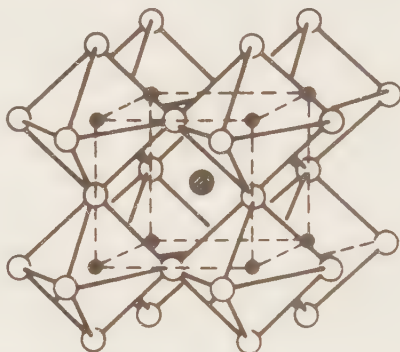


Abb.23 Doppeloktaedermodell
nach dem Einbau vom Pt

Abb.24 Ideale Perowskit-
struktur von BaTiO₃

In Abb.24 ist zum Vergleich eine ideale Perowskit-Struktur aus der gleichen Perspektive gezeigt (siehe Abb.16). Das Doppeloktaedermodell beinhaltet komplizierte Verhältnisse. Es findet einerseits eine gegenseitige Abstoßung der TiO₆-TiO₆-Oktaeder, andererseits eine Anziehung der TiO₆ und PtO₆-Gruppe statt.

Dadurch entsteht eine hexagonale Struktur im Perowskit-Gitter (48). Das entspricht der intrinsic-Phasenumwandlung des BaTiO₃ bei 1400°C (siehe Abb.3).

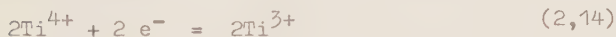
Untersuchungen von DICKINSON und WARD (48) zeigen, daß andere Elemente wie Rh, Co, Fe, Ir und Ru auch eine hexagonale Struktur im Perowskit-Gitter stabilisieren können.

Die hexagonalen Phasen im BaTiO₃ sind für die dielektrischen Eigenschaften unerwünscht, da die Symmetrieabweichung im Sauerstoffgitter eine reduzierende Wirkung hervorruft.

Das heißt, daß sich die Koordination von Ti mit O ändert. Es entsteht "(Ti,Pt)O₁₀" bzw. "TiO₅" (Abb.23).

Die Koordinationszahl verringert sich von 6 auf 5 und es bildet sich in der Elementarzelle "Ba²⁺O • Ti³⁺O_{3/2}" (vergleiche Abb.16).

Auf diese Weise kann man die Wirkung der Reduktion und darüberhinaus die Entstehung der Ti³⁺ - Ionen erklären. Die Ladungsverhältnisse lassen sich dann aus Elektro-neutralitätsgründen wie folgt formulieren :



wobei die Symbole der Defektchemie nach KRÜGER und VINK verwendet sind (siehe 3.1.3).

Pd verhält sich analog.

3. Untersuchung des Einflusses der Reaktionen auf die elektrischen Eigenschaften.

Nach den Reaktionsvorgängen sollen nun die elektrischen Eigenschaften untersucht werden.

Da die elektrische Leitfähigkeit in Keramik in erster Linie durch Defekte sowohl in der atomaren als auch in der elektronischen Struktur hervorgerufen werden, und weil durch den Einbau von Pt bzw. Pd Defektstellen entstehen können, wurde die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zur Charakterisierung der Defektstruktur durchgeführt.

Es soll dabei ein Zusammenhang zwischen Defektstellen und elektrischer Leitfähigkeit festgestellt werden.

Außerdem soll die Veränderung der dielektrischen Eigenschaften, wie Kapazität (C) und Verlustfaktor ($\tan \delta$) in Abhängigkeit von der Temperatur und auch von der Meßfrequenz verfolgt werden.

Auf diese Weise können die im letzten Kapitel gefundenen Reaktionsvorgängen noch auf andere Weise untersucht werden.

3.1. Gleichstromleitfähigkeit (σ_{dc})

Während die Metalle aufgrund der freien Elektronen im allgemeinen gute Leiter sind, stellen die festen Salze und Oxide sowie keramischen Materialien bei niedrigen Temperaturen annähernd ideale Isolatoren dar.

Bei perfekten Isolatoren werden die Elektronen durch einzelne Atome lokal gebunden, so daß man normalerweise keinen Ladungstransport erwarten kann.

In den Defektstrukturen der Oxide aber zeigt sich sowohl eine Ionenleitung als auch eine beträchtliche Elektronenleitung schon bei niedrigen Temperaturen.

Für die elektrischen Eigenschaften in der Keramik spielen daher Defekte und Defekttransport eine wichtige Rolle. Es soll damit ein Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und verschiedenen Parametern, wie Temperatur, Zusammensetzung bzw. Stöchiometrie und auch Partialdruck

der eigenen Komponente beispielsweise Sauerstoffpartialdruck (P_{O_2}) bei Oxiden festgestellt werden.

Mit Hilfe der Arrheniusschen Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit kann die Aktivierungsenergie z.B. die Wanderungsenthalpie ΔH_m bei Ionenleitung oder der Bandabstand E_g bei Elektronenleitung ermittelt werden.

Die Veränderung der Leitfähigkeit, die durch die Messung direkt erfaßt werden kann, ist ein Maß dafür, wie die Defektstellen sei es eigene (intrinsic) oder eingebaute (extrinsic) sich in Abhängigkeit von der Temperatur verhalten. Weitere Informationen über die Defektstellenverhältnisse sollen durch die Leitfähigkeitsmessung in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck erhalten werden.

Aus diesem Zusammenhang können die Defektstellenkonzentrationen als eine Funktion vom Sauerstoffpartialdruck mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und der Elektroneutralitätsbedingung verfolgt werden.

3.1.1. Meßapparatur und Proben

3.1.1.1. Verwendete Apparatur

Zur Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit (σ_{dc}) wurde der spezifische Durchgangswiderstand (ρ_{dc}) mit Hilfe einer Zweipunkt-Methode gemessen.

Das Meßprinzip der verwendeten Apparatur zeigt Abb.25.

Die Probe wird an eine Gleichspannungsquelle U_0 angeschlossen. Der Strom, der durch die Probe fließt, wird als Spannungsabfall am Innenwiderstand eines Spannungsmessers gemessen. Der spezifische Durchgangswiderstand ρ_{dc} läßt sich aus folgender Beziehung berechnen,

$$U_0 = U_p + U_v$$

$$U_v = U_0 \cdot \frac{R_v}{R_p + R_v} \quad (3,1)$$

wobei U_p die an der Probe fallende Spannung und U_v die am Spannungsmesser abfallende Spannung ist. R_p und R_v sind die entsprechenden Widerstände.

Der spezifische Widerstand ρ_{dc} läßt sich dann formulieren,

$$\rho_{dc} = R_p \cdot \frac{F}{d} = R_v \cdot \frac{U_o - U_v}{U_v} \cdot \frac{F}{d} \quad (3,2)$$

wobei F die Meßfläche und d die Probendicke ist.

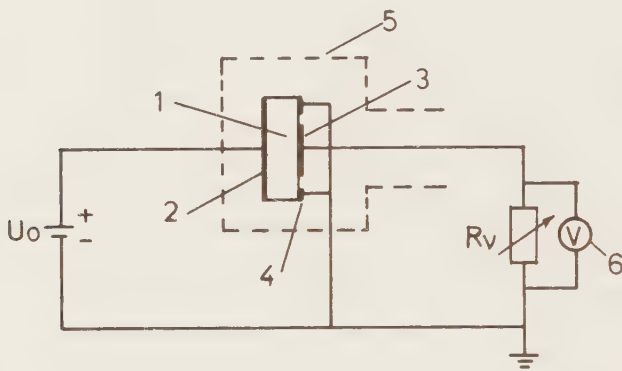


Abb.25. Meßprinzip des elektrischen Gleichstromwiderstandes

- 1. Probe 2, Elektrode 3, Meßelektrode
- 4. Schutzringelektrode 5, Abschirmgehäuse
- 6. Spannungsmesser

Der Innenwiderstand des Spannungsmessers R_v , der durch eine Parallelschaltung zum Standardwiderstand variiert werden kann, soll im richtigen Verhältnis zum Probenwiderstand R_p gewählt werden. Er soll einerseits groß genug sein, so daß die an ihm abfallende Spannung noch erfaßt wird und andererseits soll er kleiner als der Probenwiderstand ($R_v < R_p$) sein, damit man die abfallende Spannung vom Gerät noch erfassen kann.

Das angelegte Feld, $E = U_0/d$ soll möglichst klein aber konstant gehalten werden. Dadurch vermeidet man eine Aufheizung der Probe durch den Probestrom. Für alle Proben wurde eine Feldstärke von ca. 10 V/cm verwendet. Außerdem wurde Gleichstrom deshalb verwendet, weil der Wechselstromwiderstand noch den durch ϵ_r bewirkten Scheinwiderstand enthält.

Die Schutzringelektrode sorgt dafür, die möglicherweise durch eine Wasserhaut entstehenden Oberflächenströme zu verhindern.

Das ist aber dann nicht mehr kritisch, wenn die Meßtemperatur höher als ca. 200°C liegt. Aus diesem Grunde wurden die Messungen bei hohen Temperaturen ohne Schutzringelektrode vorgenommen.

Für die Messung bei hohen Temperaturen wurden die Proben mit Hilfe eines speziellen Einsatzes in einem Ofen gebracht. Abb.26 zeigt die hierfür aufgebaute Meßanordnung.

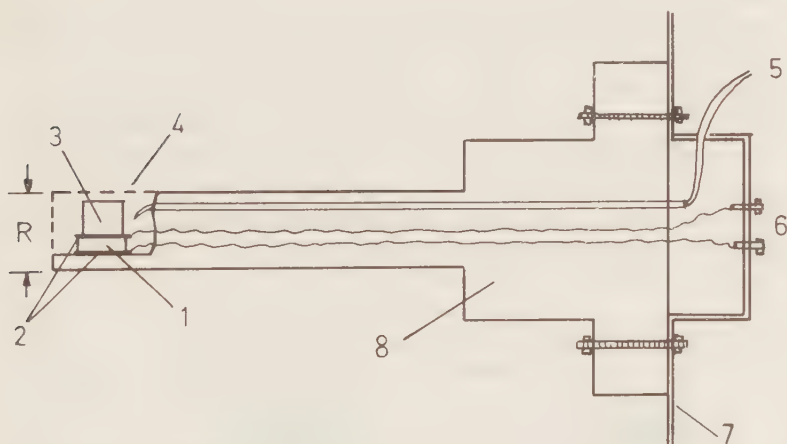


Abb.26. Meßanordnung für den Gleichstromwiderstand bei hohen Temperaturen. 1. Probe 2. Platinblech 3. Gewicht (Korundsteine) 4. Abschirmung(innen, aus Pt) 5, Thermo-element(PtRh-Pt) 6. elektrische Anschlüsse 7. Abschirmung (außen, VA-Stahl) 8. Schamottestein

Ein aus Schamottestein (8) bestehender Zylinder wurde an einem Ende zur Aufnahme für die Probe aufgeschnitten. Die Probe (1) befindet sich zwischen zwei Platinblechen(2), die als Kontakte für die beiden Seiten der Probe dienen und durch einen Platindraht mit den elektrischen Anschlüssen (6) verbunden sind. Das Gewicht (3) aus Korundstein

beschwert die Probe und sorgt für einen guten Kontakt mit dem Platinblech. Eine elektrische Abschirmung (4) - ebenfalls aus Platin - umgibt die Probe, um mögliche Störungen auszuschalten.

Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe des direkt neben der Probe befindlichen PtRh-Pt Thermoelements (5).

Außerdem befindet sich eine zweite Abschirmung (7) aus VA-Stahl außen. Der Durchmesser R ist zu dem des Al_2O_3 -Rohrs passend gewählt.

3.1.1.2. Proben

Als keramische Masse standen zur Verfügung das reine BaTiO_3 bzw. das undotierte und die dotierte BaTiO_3 -Keramik (H-6000) wie bei der Untersuchung der Reaktionen.

Für die Metallisierungseffekte wurden ausschließlich die Pasten aus Pt und Pd verwendet, da sie die stärkeren Effekte ergaben, verglichen mit den anderen Metallisierungen, wie bereits im Abschnitt 2.6.3.3 abgehandelt wurde.

Die folgende Abb.27 zeigt die Anordnung der metallisierten Probe und der darauf angebrachten Elektroden.

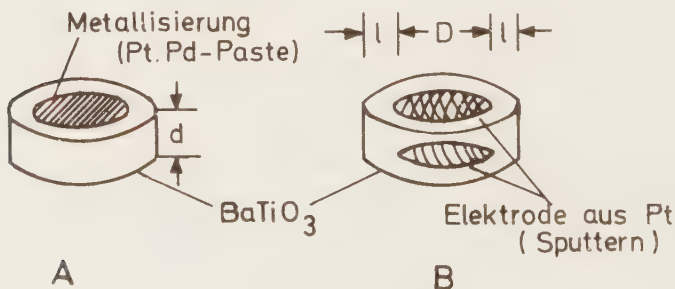


Abb.27 Die mit Paste metallisierte Probe(A) und die darauf mit Pt(Sputtern) kontaktierte Elektroden(B).

D : Durchmesser der metallisierten Fläche

d : Probendicke l : Breite bis Probenrand

Die Pasten wurden auf eine grün (noch nicht gesintert) gepresste BaTiO₃-Tablette (16 mm Ø, ca. 3 mm Dicke) kreisförmig mit einem Pinsel gestrichen.

Nach dem Sintern (siehe 2.2.1) wurde die Meßelektrode aus Pt durch Sputtern aufgebracht. Für die genaue Geometrie sowohl bei der Metallisierung (aufpinseln) als auch beim Sputtern wurde eine speziell hierfür konstruierte Maske aus Messing verwendet. Dabei wurde ein Verhältnis $t \ll D \approx 2:1$ eingehalten, um einerseits eine möglichst breite Meßfläche zu erzielen und andererseits den Einfluß der Oberflächenströme zu verringern (49).

Als Elektrodenmaterial wurde wegen des Hochtemperaturverhaltens Pt gewählt. Das Sputterverfahren wurde zur Erzielung des besten Kontaktes der Elektrode verwendet. Bei der Zweipunkt-Methode wie hier ist ein guter Kontakt der Elektrode, genauer gesagt ein sperrfreier ohmscher Kontakt erforderlich, da der Ladungstransport sonst wegen der hochohmigen Zwischenschicht oder Potentialbarriere verhindert werden kann.

Ein solcher nichtohmscher Kontakt kann aus Poren, Fremdstoffen oder auch aus der Differenz der Austrittsarbeit von Keramik und Elektrode entstehen (50).

Die Auswahl der Elektrodenmaterialien spielt daher eine wichtige Rolle. Näheres darüber wird im folgenden Abschnitt (siehe 3.1.2.3) diskutiert.

Die Schutzringelektrode wurde ausschließlich für die Messung bei tiefen Temperaturen verwendet. Diese wurde durch die Leiterbahnpaste beispielsweise Ag, Pd/Ag mit einem Pinsel an den Rand der Probe gestrichen.

3.1.2. Meßergebnisse und Diskussion

Die elektrische Leitfähigkeit (σ) läßt sich im allgemeinen wie folgt beschreiben :

$$\sigma = \sum_j n_j z_j \mu_j \quad (3,3)$$

wobei n_j die Konzentration der Ladungsträger, z_j die Ladungen und μ_j die Beweglichkeit bedeuten.

Es ist die fundamentelle Gleichung der elektrischen Leitfähigkeit, auch für Ionen- und Elektronenleitung.

Eine vollständige Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit erfordert genaue Kenntnisse der einzelnen Glieder n , z und μ in Abhängigkeit von den Parametern Temperatur, Atmosphäre und Zusammensetzung.

Diese Kenngrößen lassen sich experimentell bestimmen z.B. durch thermoelektrische Messungen, die Bestimmung der Überföhrungszahl und den Hall-Effekt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Parameter auf Temperatur und Atmosphäre bzw. Sauerstoffpartialdruck beschränkt.

3.1.2.1 Gleichstromwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur $\rho_{dc} = f(T)$ und vom Sauerstoffpartialdruck $\rho_{dc} = f(P_{O_2})$.

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichstromwiderstandes von H-6000 ohne Metallisierung zeigt Abb.28, die bei 1310°C 100 h lang gesintert war.

Die Meßbedingungen dazu waren folgende :

Aufheizgeschw.	:	100°C/h
Abkühlgeschw.	:	100°C/h
Atmosphäre	:	oxydierend(Luft)
Vorwiderstand	:	2,54 k Ω
Angelegtes Feld	:	10 V/cm.

Der Ofen wurde mit Hilfe eines Programmsteuergerätes mit definierter Geschwindigkeit linear aufgeheizt.

Die abfallende Spannung wurde in einem mV - Meter erfaßt. Temperatur und Spannungsangaben wurden auf Lochstreifen ausgedruckt und von einem Computerprogramm weiterverarbeitet, so daß direkt eine Arrheniussche Darstellung gezeichnet werden konnte.

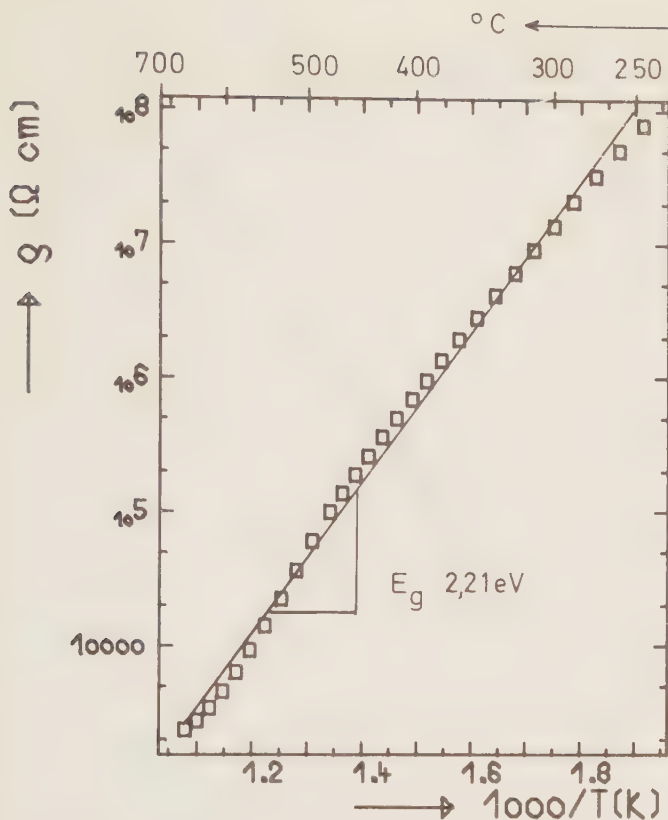


Abb.28. Gleichstromwiderstand von H-6000 ohne Metallisierung in Abhängigkeit von der Temperatur 250 - 700 $^{\circ}\text{C}$

Abb.29 zeigt noch eine Temperaturabhängigkeit des Gleichstromwiderstandes von undotiertem BaTiO_3 ohne Metallisierung. Die Probe wurde bei 1440 $^{\circ}\text{C}$ 100 h lang unter Luftatmosphäre gesintert. Die Meßbedingungen waren ähnlich wie bei H-6000 (Abb.28).

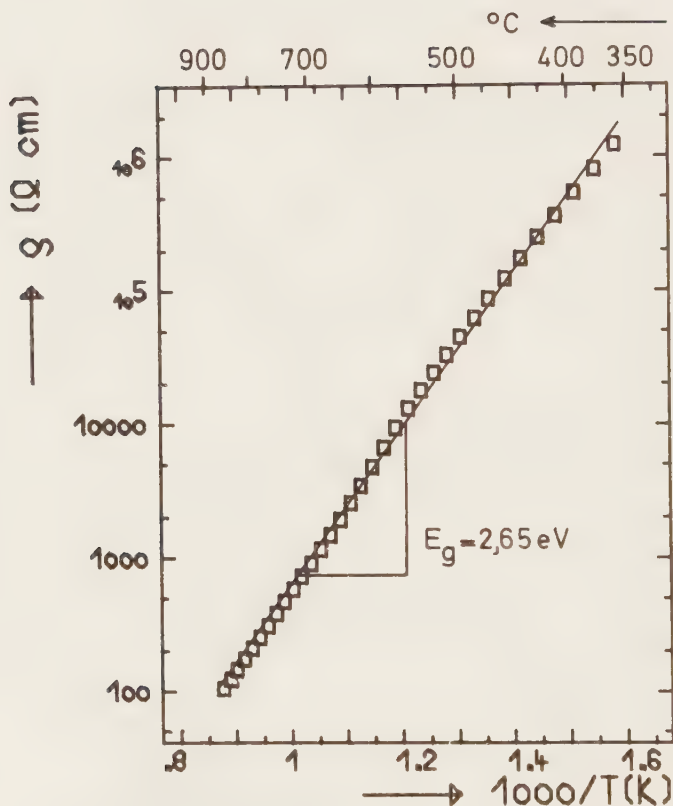


Abb.29. Gleichstromwiderstand von undotiertem BaTiO_3 ohne Metallisierung in Abhängigkeit von der Temperatur 350 - 850 $^{\circ}\text{C}$

Im folgenden sei zunächst auf den Leitungsmechanismus der Oxide insbes. BaTiO_3 eingegangen, um das Temperatur-Verhalten genauer zu verfolgen.

1) Leitungsmechanismen

Die elektrische Leitfähigkeit setzt sich aus drei Anteilen nämlich Ionen, Elektronen und Defektelektronen (Löcher)

zusammen :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ges}} &= \sigma_j + \sigma_e + \sigma_h \\ &= \sum_j (n_j z_j / e u_j) + n_e / e u_e + n_h / e u_h \quad (3,4) \end{aligned}$$

Hier bedeutet e die Elementarladung und z_j die Zahl der Ladungen der einzelnen Ionen der Sorte j .

Es soll zunächst betrachtet werden, welcher Mechanismus in einem bestimmten Temperaturbereich als überwiegender Anteil vorliegt.

In der Literatur liegen genaue Angaben über Transportmechanismen für BaTiO_3 nicht vor, obwohl umfangreiche elektrische Messungen durchgeführt sind. Das kann daran liegen, daß die Messungen einzelner Kenngrößen in der Leitfähigkeit nicht einfach durchführbar sind.

Zum Beispiel die Messung der Beweglichkeit (μ) bereitet bei Zimmertemperatur große Schwierigkeiten, da die Beweglichkeit der Ionen, oder der Elektronen so niedrig liegt.

Nach GLOWER und HECKMAN(51) geht man davon aus, daß das polykristalline BaTiO_3 bei niedriger Temperatur ($100-300^\circ\text{C}$) überwiegend Ionenleitung und bei höheren Temperaturen (etwa höher als 400°C) aber Elektronenleitung aufweist. Das heißt, daß die Wanderungsenthalpie (ΔH_m) der Ionen im tiefen Temperaturbereich niedriger ist als der Bandabstand (E_g) zwischen Valenz- und Leitungsband. Die Ionenleitfähigkeit (σ_j) ist dann mit der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit von Ionen wie folgt verknüpft,

$$\sigma_j = \sigma_{j0} \exp \left(- \frac{\Delta H_m}{kT} \right) \quad (3,5)$$

wobei σ_{j0} eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist.

Mit steigender Temperatur lassen sich zwei Fälle unterscheiden :

einerseits entstehen aufgrund der thermischen Bewegung atomare Defektstellen beispielsweise Schottkypaare,

andererseits elektronische Defektstellen sowie Elektron-Loch Paare.

Im ersten Fall liegt eine Änderung der Aktivierungsenergie vor, mit der man in der Arrheniusschen Darstellung einen Knick erkennt. Die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit läßt sich hier dann beschreiben,

$$\sigma_j = \sigma_{j0} \exp \frac{-\left(\frac{\Delta H_s}{2} + \Delta H_m\right)}{KT} \quad (3,6)$$

worin ΔH_s die Bildungsenthalpie der Schottkypaare ist, die aber nur mit halben Betrag eingeht (52).

Im zweiten Fall herrscht eine Veränderung des Leitungstyps, nämlich von Ionenleitung zur Elektronenleitung.

Das ist darauf zurückzuführen, daß die Beweglichkeit der Elektronen einige Zehnerpotenzen höher als die der Ionen ist, nicht aber ihre Konzentration.

Da die Elektronenleitung bei hohen Temperaturen überwiegt und eine Wechselwirkung mit den Defektstellen aufweist, soll hier näher darauf eingegangen werden.

Die Beweglichkeit der Elektronen oder Löcher hängt davon ab, ob die Elektronen an den einzelnen Atomen lokalisiert sind.

Dies beruht wiederum darauf, ob die Bänder breit oder schmal sind.

Bei einem breiten Band zeigt sich eine größere Beweglichkeit ($\mu > 10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$) und eine schwache Temperaturabhängigkeit,

$$\mu_e \sim T^{-A} \quad (3,7)$$

wobei A eine Zahl ist, die von den Streumechanismen abhängig ist.

Bei einem schmalen Band jedoch ergibt sich eine kleinere Beweglichkeit ($\mu < 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$).

Aus dem Grund soll hier näher auf das Bändermodell eingegangen werden.

Abb.30 zeigt ein Bänderschema mit einem gefüllten Valenzband und einem unbesetzten ($T=0$), oder teilweise besetzten ($T>0$) Leitungsband eines nichtmetallischen Kristalls.

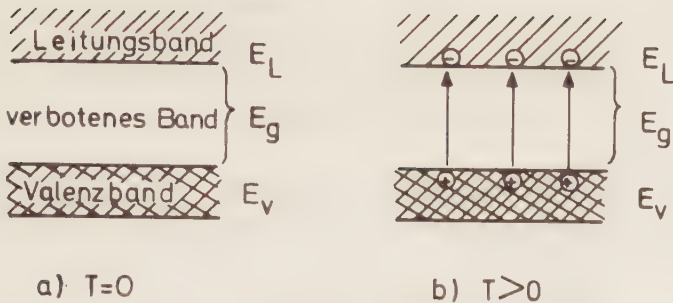


Abb.30 Bänderschema eines reinen nichtmetallischen Kristalls bei verschiedener Temperatur

Bei einem reinen Halbleiter, oder Isolator sind alle Elektronen bei der Temperatur ($T=0$) im gebundenen Zustand. Das Valenzband ist voll besetzt und das Leitungsband ist leer. Es ergibt sich keine elektronische Leitfähigkeit. Durch die thermische Bewegung ($T>0$) werden einige Elektronen aus den Bindungen befreit und können vom Valenzband zur Unterkante des Leitungsbandes übergehen. Dadurch wird das Leitungsband teilweise besetzt und es entstehen Löcher (Defektelektronen) im Valenzband. Somit tritt eine "Eigenleitung" auf.

Für die Eigenleitung ist der Bandabstand " E_g " (Bandgab) ein Maß dafür, wie weit die Elektronen aus dem oberen Rand des Valenzbandes ins Leitungsband gelangen.

Dabei ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration, sowohl von Elektronen (n) als auch von Löchern (p):

Die Eigenleitung besteht aus beiden Anteilen, so daß nach (3,3)

$$\sigma_i = n \cdot e \cdot \mu_n + p \cdot e \cdot \mu_p \quad (3,8)$$

gilt.

Da die Konzentration der beiden Ladungsträger in der Eigenleitung gleich n_i ($n=p=n_i$) ist, gilt

$$\sigma_i = n_i \cdot e (\mu_n + \mu_p). \quad (3,9)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Eigenkonzentration n_i läßt sich zusammen mit der "mittleren effektiven Zustandsdichte" $N_c N_v$ und mit dem Bandabstand E_g

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp (-E_g/2kT) \quad (3,10)$$

darstellen.

Wegen einer schwachen Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit (3,7) ergibt sich aus (3,9) und (3,10) die Eigenleitung (σ_i)

$$\sigma_i = \sigma_{i0} \exp (-E_g/2kT). \quad (3,11)$$

Aus der Arrheniusschen Darstellung des spezifischen Widerstandes (ρ) errechnet man den Bandabstand (E_g),

$$\frac{d \ln \rho}{d (1/T)} = \frac{E_g}{2k} \quad \text{bzw.} \quad \frac{d \log \rho}{d (1/T)} = \frac{E_g}{4,606 k} \quad (3,12)$$

Die nach (3,12) berechneten Bandabstände (E_g) betrugen 2,21 eV für H-6000 (Abb.28) und 2,65 eV für undotiertes BaTiO₃ (Abb.29).

2) Metallisierungseffekte

Eine mit Pd (Paste) metallisierte Probe von H-6000 wurde unter gleichen Bedingungen wie bei Abb.28 gemessen und wie folgt in Abb.31 dargestellt.

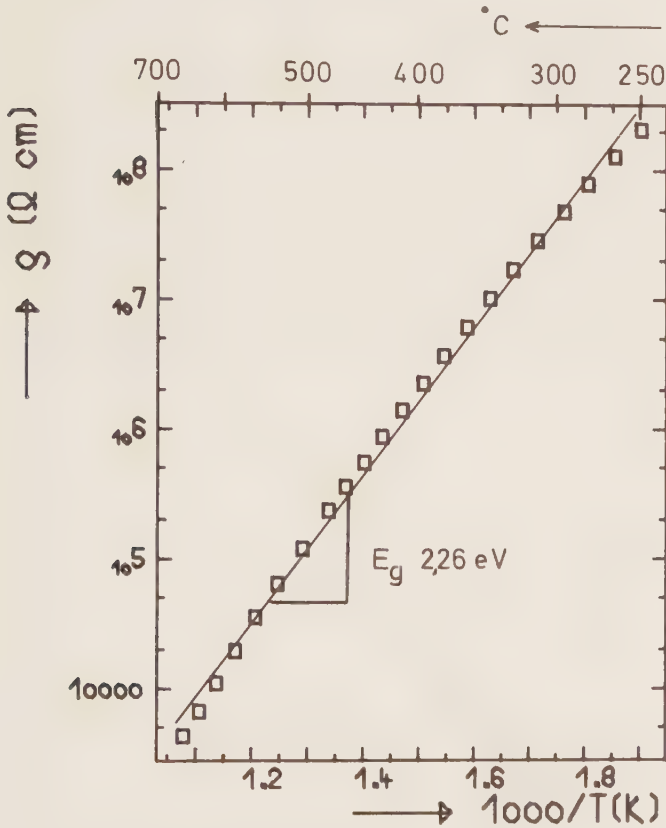


Abb.31. Gleichstromwiderstand von H-6000 mit Pd-Metallisierung im Temperaturbereich 250-750 $^{\circ}\text{C}$. Die Probe wurde bei 1310 $^{\circ}\text{C}$ 100 h lang gesintert.

Daraus erkennt man keinen Unterschied gegenüber der nichtmetallisierten (Abb.28). Es liegt lediglich eine Eigenleitung vor.

Wenn man aber die gleiche Probe bei höheren Temperaturen mißt, ersieht man sofort einen Unterschied, wie die folgende Abb.32 zeigt.

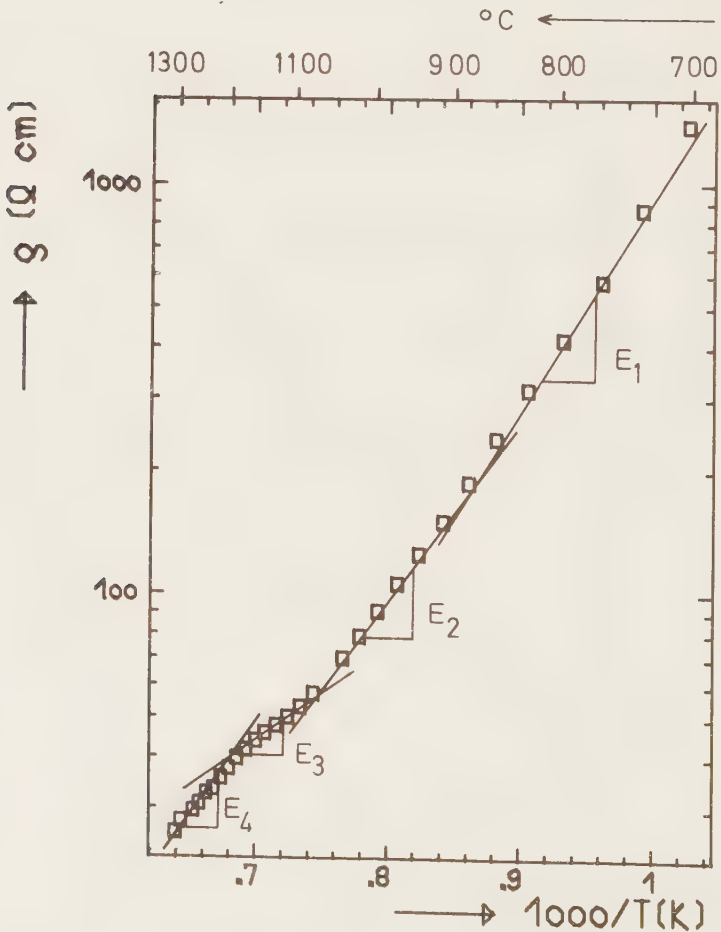


Abb.32. Gleichstromwiderstand von H-6000 mit Pd-Metallisierung im höheren Temperaturbereich (700-1300 $^{\circ}\text{C}$).

$E_1 = 2,21 \text{ eV}$, $E_2 = 1,78 \text{ eV}$, $E_3 = 0,93 \text{ eV}$,
 $E_4 = 2,11 \text{ eV}$

Aus dem Verlauf der Messungen (Abb.32) erkennt man, daß eine Veränderung der Aktivierungsenergie (E_2 und E_3) insbes. im Temperaturbereich von 900-1200°C auftritt. In diesem Bereich liegt wahrscheinlich eine Art der Störstellenleitung bzw. Dotierleitung vor, da die restlichen Bereiche (E_1 und E_4) als Eigenleitungsbereich angenommen werden können (siehe Abb.28 $E_g = 2,21$ eV). Das heißt, daß der Störstellenbereich durch die p-Leitung (siehe Gl. 3,24 - 3,26) nur in dem Bereich von E_2 und E_3 (ca. zwischen 900 und 1200°C) vorliegen kann. Eine mit Pd (Paste) metallisierte Probe diesmal aber auf undotiertem BaTiO₃ zeigt einen ähnlichen Verlauf (Abb.33). Die Probe wurde bei 1440°C 100 h lang gesintert. Die Meßbedingungen waren gleich wie bei H-6000 in Abb. 32. Die nach (3,12) berechneten Aktivierungsenergien sind jeweils angegeben, die jedoch gegenüber denen der H-6000 Unterschiede zeigen.

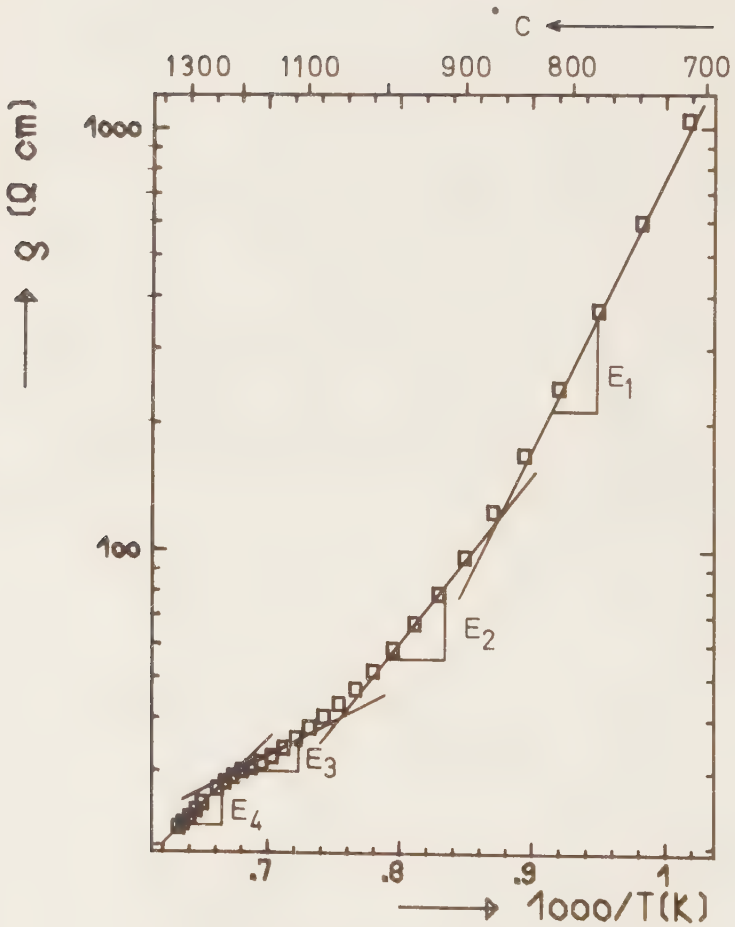


Abb.33. Gleichstromwiderstand von undotiertem BaTiO_3 mit Pd-Metallisierung im höheren Temperaturbereich 700-1300 $^{\circ}\text{C}$.

$E_1 = 2,51 \text{ eV}$, $E_2 = 1,45 \text{ eV}$, $E_3 = 0,70 \text{ eV}$, $E_4 = 1,24 \text{ eV}$

Um die Leitungsmechanismen im dotierten bzw. Störstellen-Bereich genauer zu verfolgen, soll hier ein Defektmodell eingeführt werden :

Als Masse wird ein MO betrachtet, worin M die Kationen und O die Sauerstoff-Anionen darstellt.

Die Defektstellen können im thermischen Gleichgewicht entstanden sein, so daß sie wie chemische Bestandteile (spezies) mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes behandelt werden können.

Der Versuch , mit dem man die Konzentration der Defektstellen unter Gleichgewicht bei einer gegebenen Temperatur berechnen kann, wurde zunächst von WAGNER und SCHOTTKY(53) unternommen.

Darüberhinaus wurde die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Defektstellen von KRÖGER(54) erweitert. Es besagt, daß so lange die Konzentration der Defektstellen viel kleiner als die der Gitterplätze ist, das chemische Potential (μ) für Kationenleerstellen

$$\mu_M = \left(\frac{\partial G}{\partial n_M} \right)_{T, P, n_O, N_M, N_O} \quad (3,13)$$

und für Anionenleerstellen

$$\mu_O = \left(\frac{\partial G}{\partial n_O} \right)_{T, P, n_M, N_M, N_O} \quad (3,14)$$

eingeführt werden kann, wobei n die Konzentration der Leerstellen und N die der Gitterplätze bedeuten.

Somit können die Defektstellen mit Hilfe einer chemischen Reaktion unter Gleichgewicht erfaßt werden.

Außerdem soll hier noch berücksichtigt werden, daß man die Verbindungen von vornherein als " Stöchiometrische", oder " Nichtstöchiometrische" unterscheiden muß.

In der stöchiometrischen Verbindung bilden sich chemische Defekte mit entgegengesetzten Ladungen sowie Schottkypaar-
Erzeugung, nämlich aus Elektroneutralitätsgründen.

Die Schottky Fehlordnung läßt sich mit Hilfe einer Defektgleichung formulieren,

$$O \text{ (Null)} = V_M^x + V_O^x \quad (3,15)$$

wobei V_M^x eine neutrale Kationenleerstelle und V_O^x eine ebenfalls neutrale Anionenleerstelle bezeichnet.

Die Anionenleerstelle hat den Charakter eines Donators, d.h. durch Aufnahme von relativ geringer Energie werden Elektronen quasifrei abgegeben (maximal 2-fach),

$$V_O^x = V_O^{\bullet\bullet} + 2 e' \quad (3,16)$$

womit eine effektiv positiv geladene Anionenleerstelle zurück bleibt.

Analoges gilt für die Kationenleerstellen, die einen Akzeptorcharakter zeigen und leicht Defektelektronen abgeben können,

$$V_M^x = V_M^{\prime\prime} + 2 \dot{h} \quad (3,17)$$

wobei an der Stelle maximal 2-fach negativ ionisiert werden können. Dies kann durch die andere Schreibweise,

$$V_M^x + 2 e' = V_M^{\prime\prime} \quad (3,18)$$

dargestellt werden.

Aus (3,15) erfolgt somit,

$$O \text{ (Null)} = V_M^{\prime\prime} + V_O^{\bullet\bullet} \quad (3,19)$$

worin $O \text{ (Null)}$ einen perfekten Kristall kennzeichnet.

Ferner wird die Erzeugung der Elektronen-Eigenfehlstellen betrachtet. Wie bereits im Bändermodell zu sehen war, läßt die Reaktionsgleichung für die Entstehung von Elektron-Loch Paaren (Generation) und den reversiblen Vorgang (Rekombination) wie folgt

$$O \text{ (Null)} = e' + \dot{h} \quad (3,20)$$

formulieren, und man darf im Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz darauf anwenden und erhält,

$$[e'] [h] = n \cdot p = K_i \quad (3,21)$$

wobei K_i der Gleichgewichtskoeffizient der Eigenfehlstellen der Elektronen ist.

Bezieht man auf ein Elektron, dann läßt sich K_i mit Hilfe der effektiven Zustandsdichte (N_v, N_c),

$$K_i = N_c N_v \exp (- E_g / kT) \quad (3,22)$$

darstellen. Aus der Elektroneutralitätsbedingung ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Konzentration von Elektronen-Eigenfehlstellen zu,

$$n = p = n_i = K_i^{1/2} = (N_c N_v)^{1/2} \exp (- E_g / 2kT) \quad (3,23)$$

wie bereits durch (3,10) dargestellt wurde.

Auf diese Weise lassen sich die Defektstellen als Reaktionsgleichung und auch mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes darstellen. Die Fehlstellen wurden hier mit der von KRÖGER und VINK (55) eingeführten Nomenklatur bezeichnet.

Im allgemeinen aber sind Kristalle überwiegend nicht-stöchiometrisch. In der nichtstöchiometrischen Verbindung bilden sich atomare Fehlstellen und Elektronendefekte mit komplementären Effekten.

Dabei unterscheidet man in erster Linie zwischen "Oxiden mit Sauerstoffunterschuß" und "Oxiden mit Metallunterschuß". Hier soll nur über die Oxide mit Metallunterschuß diskutiert werden :

In Oxiden mit Metallunterschuß werden die Kationenleerstellen durch den Einbau der Sauerstoff aus dem Gaszustand in Gitterplätze gebildet (eine Art "Aufoxydation"). Die Defektgleichungen werden durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes wie folgt beschrieben :

$$1/2 \text{ O}_2 (\text{g}) = \text{V}_\text{M}^\text{x} + \text{O}_\text{O} \frac{[\text{V}_\text{M}^\text{x}]}{\text{P}_{\text{O}_2}^{1/2}} = K_1 \quad (3,24)$$

$$\text{V}_\text{M}^\text{x} = \text{V}_\text{M}' + \dot{h} (p) \frac{[\text{V}_\text{M}'] p}{[\text{V}_\text{M}^\text{x}]} = K_2 \quad (3,25)$$

$$\text{V}_\text{M}' = \text{V}_\text{M}'' + \dot{h} (p) \frac{[\text{V}_\text{M}''] p}{[\text{V}_\text{M}']} = K_3 \quad (3,26)$$

Die dazugehörige Elektroneutralitätsgleichung für die p-Leitung läßt sich darstellen

$$p = [\text{V}_\text{M}'] + 2 [\text{V}_\text{M}''] \quad (3,27)$$

Aus (3,24) - (3,26) bekommt man die Löcherkonzentration(p) durch die Gleichgewichtskoeffizienten,

$$p^3 = K_1 K_2 \text{P}_{\text{O}_2}^{1/2} (2K_3 + p) \quad (3,28)$$

Darin unterscheidet man zwei Grenzfälle, nämlich die Löcherkonzentration in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck (P_{O_2}). Im ersten Fall $p \gg 2K_3$, d.h. in diesem Bereich herrscht die einfach ionisierte Metallionenleerstelle V_M' , mit der Neutralitätsbedingung,

$$p \approx [\text{V}_\text{M}'] \quad (3,29)$$

Daher bekommt man die Beziehung,

$$p \propto \text{P}_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (3,30)$$

Im zweiten Fall $p \ll 2K_3$, mit der Elektroneutralität,

$$p \approx [\text{V}_\text{M}''] \quad (3,31)$$

überwiegen in diesem Bereich die zweifach ionisierten Metallionenleerstellen. Dadurch erhält man die Abhängigkeit der Löcherkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck,

$$p \propto \text{P}_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (3,32)$$

Aus der unterschiedlichen Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration vom Sauerstoffpartialdruck erkennt man die Defektstellenmechanismen noch genauer.

Das heißt, daß man dadurch erkennen kann, in welchem Temperaturbereich welche Defektstellen überwiegend vorliegen.

Aus einer doppeltlogarithmischen Darstellung der Leitfähigkeit (σ) gegen den Sauerstoffpartialdruck (P_{O_2}) erhält man die Steigung $1/m$, bzw. den Wert m :

für p - Leitung

$$p \propto \sigma_{dc} = P_{O_2}^{1/m} \quad (3,33)$$

und für n - Leitung

$$n \propto \sigma_{dc} = P_{O_2}^{-1/m} \quad (3,34)$$

Dies ist wiederum ein Maß für die Defektstellenmechanismen im Bezug auf die Temperatur.

Analoge Betrachtungen gelten für die Oxide mit Sauerstoffunterschuß, also n - Leitung, jedoch mit dem umgekehrten Vorzeichen.

Die folgende Abb.34 zeigt eine schematische Darstellung des bisherigen Verlaufs der Defektstellen zusammenfassend.

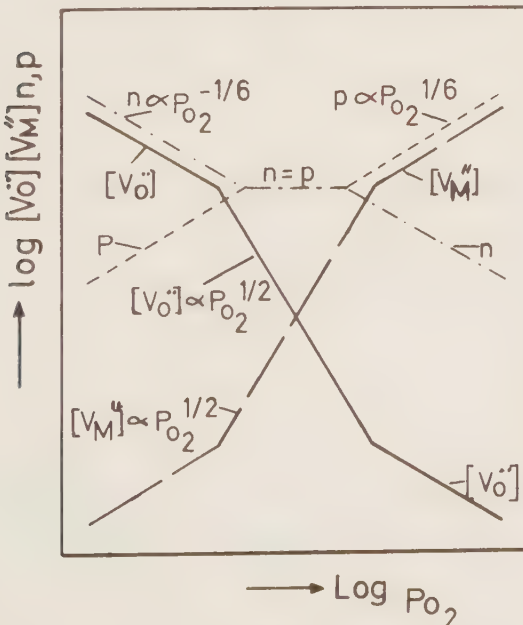


Abb.34 Schematische Darstellung der Konzentrationen der Defektstellen im begrenzten P_{O_2} - Bereich nach (52)

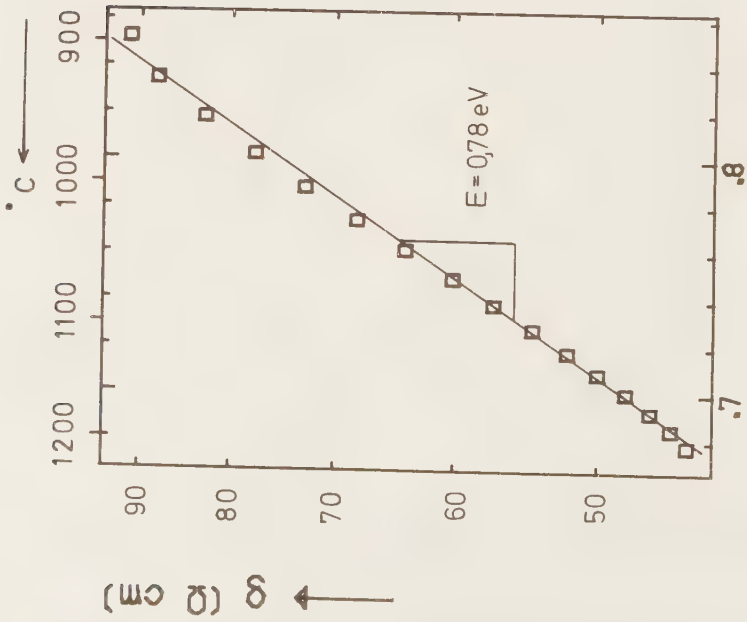


Abb. 35. Gleichstromwiderstand von undotiertem BaTiO_3 ohne Metallisierung zwischen 900°C und 1200°C unter Inertgas.

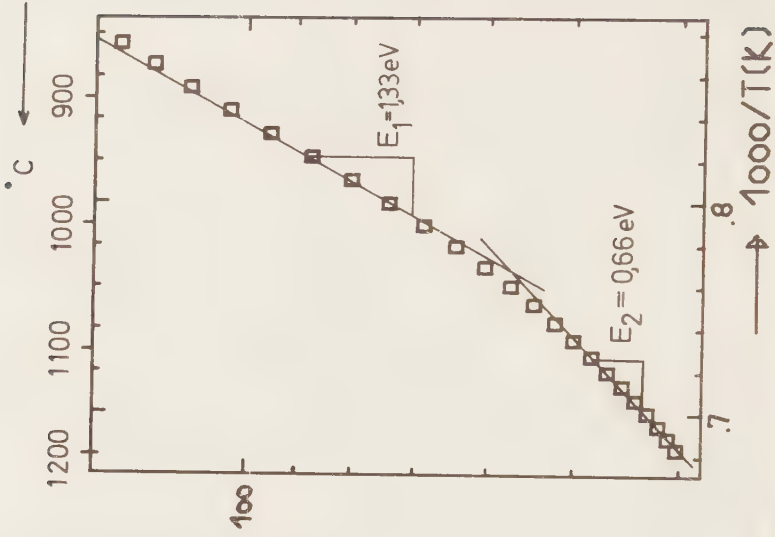


Abb. 36. Gleichstromwiderstand von undotiertem BaTiO_3 mit Pd-Metallisierung zwischen 900°C und 1200°C unter Inertgas.

Mit Hilfe dieses Defektmodells soll nun die Meßkurve vom undotierten BaTiO_3 mit Pd-Metallisierung in Abb.33 näher betrachtet werden.

Läßt man den Bereich E_1 (unterhalb 900°C) und E_4 (etwa ab 1200°C) außer Betracht, da diese Bereiche wie bei H-6000 (Abb.32) trotz einiger Abweichung als Eigenleitungsbereich betrachtet werden können, kann man auf den Bereich von E_2 und E_3 (etwa zwischen 900°C und 1200°C) konzentrieren.

Dieser Bereich kann daher als "Störstellen-Bereich", oder "Extrinsic-Bereich" aufgefaßt werden.

Aus diesen Überlegungen wurden die beiden Meßkurven, einmal von undotiertem BaTiO_3 ohne Metallisierung, zum anderen mit Pd-Metallisierung angefertigt (Abb.35 und 36).

Aus der Abb.35 erkennt man, daß die Aktivierungsenergie im Gegensatz zum tieferen Temperaturbereich (siehe Abb.33) erheblich gesunken ist. Es handelt sich dabei um ein undotiertes BaTiO_3 unter einem hohen Sauerstoffpartialdruck (P_{O_2} in Luft ca. 0,21 atm) und im Hochtemperaturbereich. Dies führt dazu, daß in diesem Bereich eine p-Leitung (siehe Gl. 3,24 -3,26) vorliegen kann. Nach der Betrachtung des vorherigen Defektmodells können die ionisierten Metallionleerstellen (V_M' , V_M'') für die p-Leitung verantwortlich sein.

Als Akzeptor im BaTiO_3 kommt entweder V_{Ba} oder V_{Ti} in Betracht. Die Untersuchungen an SrTiO_3 (56) und PbTiO_3 (57) zeigen aber, daß die A-Typ Leerstellen (hier V_{Ba}) überwiegen. Unter p-Leitung und mit der Annahme, daß $[V_{\text{Ba}}]$ gegenüber $[V_{\text{Ti}}]$ überwiegen, läßt sich die Elektroneutralitätsbedingung wie folgt vereinfachen.

$$p = [V_{\text{Ba}}'] + 2 [V_{\text{Ba}}''] \quad (3,35)$$

Hier muß man unterscheiden, welche Konzentration in diesem Störstellen-Bereich überwiegend vorliegt.

Wie im Defektmodell bereits diskutiert wurde, soll hier die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck untersucht werden (siehe Gl. 3,30 und 3,32).

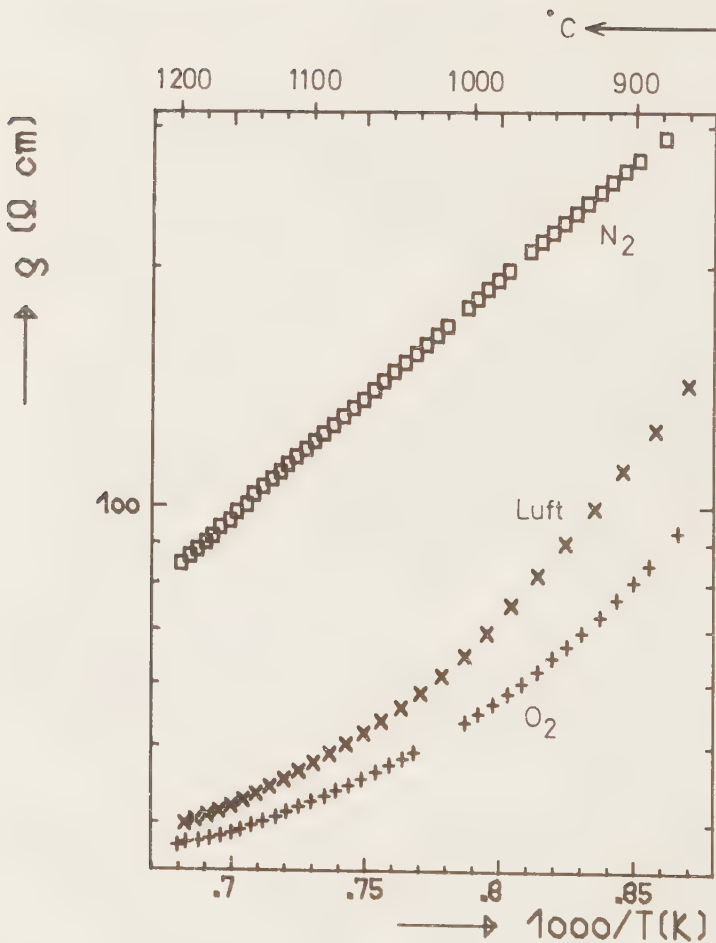


Abb.37. Gleichstromwiderstand bei verschiedenen Gasatmosphären einer mit Pd-metallisierten BaTiO_3 (undotiert) - Probe

Für diesen Zweck wurden drei verschiedenen Gasatmosphären, nämlich Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Luft verwendet. Die Messungen wurden bei konstanter Gasatmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt (Abb.37).

Dabei wurde in erster Linie versucht, bei definierter Aufheizgeschwindigkeit ein thermisches Gleichgewicht zu erzielen. Der Sauerstoffpartialdruck (P_{O_2}) wurde mit Hilfe einer Meßsonde⁽⁺⁾, die aus stabilisiertem ZrO_2 besteht, gemessen.

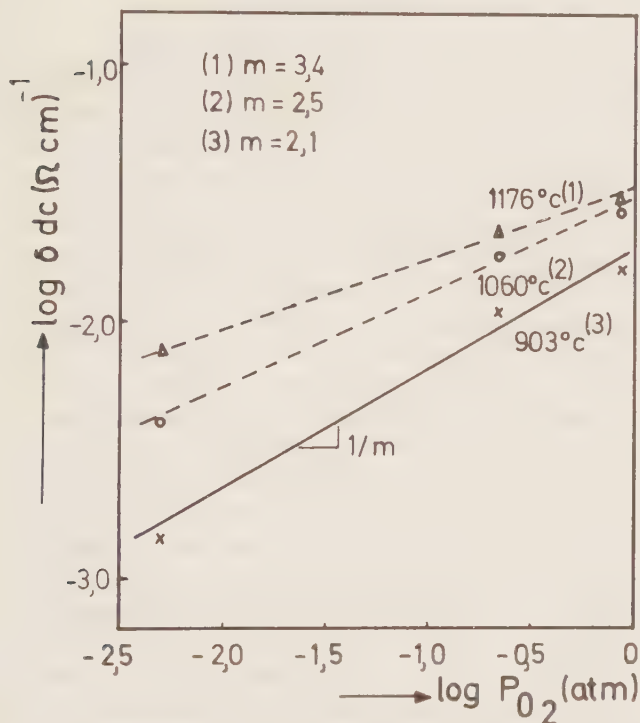


Abb.38. Elektrische Leitfähigkeit von undotiertem $BaTiO_3$ ohne Metallisierung in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zwischen 900°C und 1200°C

(+) Mit einer Meßsonde der Dr. Arbeit von T. Frey
Inst. f. WW III der Univ. Erlangen

Nach der Umrechnung stellt sich die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit (σ_{dc}) vom Sauerstoffpartialdruck in Abb.38 dar. Die aus der logarithmischen Beziehung (siehe Gl. 3,33),

$$\log \sigma_{dc} = 1/m \cdot \log P_{O_2} + \text{const} \quad (3,36)$$

berechneten m Werte sind jeweils angegeben.

Aus dem Wert für m von 2 bis 3 kann nach der Formel (3,30) geschlossen werden, daß im Temperaturbereich 900 - 1200°C bei nichtmetallisiertem $BaTiO_3$ überwiegend V_{Ba}' vorliegen. Aus der Tatsache, daß der m - Wert mit steigender Temperatur größer wird, kann man schließen, daß ein steigender Anteil von V_{Ba}'' auftritt.

Die Elektroneutralitätsbedingung muß daher wie folgt lauten (siehe 3,35)

$$p \approx [V_{Ba}'] \quad (3,37)$$

Das Energieniveau von V_{Ba}' beträgt somit etwa 0,8 eV, in guter Übereinstimmung mit der Literatur nach DANIELS und HÄRDTL (58), und SEUTHER (59).

Bei der metallisierten Probe, wie in Abb.36 gezeigt, ist ein zusätzliches Energieniveau wirksam, das mit einem Metallisierungseffekt in Verbindung werden kann. Dazu wurde wie bei Abb.38 die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom P_{O_2} untersucht. Mit der Formel (3,36) wurden m -Werte von 4 bis 6 erhalten. Es zeigt sich, daß der Anteil von mehrfach ionisierten Störstellen sowie V_{Ba}'' (siehe Gl. 3,32) oder eingebauten Metallen z.B. Pd_{Ti}'' , Pt_{Ti}'' (siehe 3,40) im höheren Temperaturbereich ($E_2 = 0,66$ eV) überwiegen kann. Der mögliche Einbauvorgang der Metallisierungseffekte kann mit Hilfe der Defektgleichungen wie folgt formuliert werden. Hier wird der Einbau von Pt aufgrund der Ionenradien und der Polarisationsseigenschaften in die Leerstelle von Ti (V_{Ti}) diskutiert.

Das Platin (Pt) läßt sich bei dieser Temperatur (1310°C) aufgrund der hohen Ionisierungsenthalpie ($I_1 : 9,1$ eV, $I_2 : 10,8$ eV nach PAULING(8)) vermutlich niederwertig

ionisieren, z.B. als Pt^{2+} ,



Die durch den Einbau vom Sauerstoff erzeugte Ti-leerstellen (siehe Defektmodell 3,24) können mit Hilfe der thermischen Energie maximal 4-fach ionisieren,

$$V_{Ti}^x = V_{Ti}'''' + 4 h \quad (3,39)$$

Der Einbauvorgang von Pt läßt sich dann aus den beiden Gleichungen (3,38) (3,39) wie folgt formulieren,



Dabei bildet sich aufgrund der niedrigeren Wertigkeit von Pt gegenüber Ti eine nicht vollständig kompensierte Ti-Leerstelle, nämlich eine effektiv negativ geladene Stelle Pt_{Ti}'' . Zur Erhaltung der Elektroneutralität bilden sich zusätzlich zwei Löcher, die für p-Leitung verantwortlich sind.

Die Ladungskompensation, die durch die Löcherbildung (elektronische Defekte) ermöglicht wird, kann in dem Temperaturbereich erfolgen, in dem p-Leitung vorhanden ist. Dies ist der Bereich, in dem der Einbau vom Sauerstoff stattfindet, nämlich ab ca. $900^{\circ}C$, wie Abb.32 und Abb.33 gezeigt haben.

Beim Abkühlen z.B. unterhalb $900^{\circ}C$ wird der Prozeß der Löcherbildung aus energetischen Gründen erheblich behindert. Da die durch Pt eingebaute Stelle Pt_{Ti}'' noch kompensiert werden muß, soll eine effektiv positive Defektstelle geschaffen werden. Dies ist in diesem Fall durch die Bildung einer Anionenleerstelle, nämlich Sauerstoffleerstelle möglich, da die Zwischengitterplätze der Kationen nicht in Frage kommen.

Die Bildung einer Sauerstoffleerstelle läßt sich mit Hilfe der Defektgleichungen wie folgt formulieren :
Ein Sauerstoff wird durch die thermische Bewegung aus dem Gitterplatz frei



Durch Aufnahme von relativ geringer Energie (kT) wird ein quasifreies Elektron abgegeben,

$$V_O^x = V_O^\bullet + e' \quad (3,42)$$

womit eine effektiv positiv geladene Sauerstoffleerstelle zurück bleibt. Da die Sauerstoffleerstellen maximal 2-fach ionisiert werden können

$$V_O^\bullet = V_O^{\bullet\bullet} + e', \quad (3,43)$$

so daß eine zusammenfassende Defektgleichung,

$$O_O^x (\text{Gitter}) = V_O^{\bullet\bullet} + 2 e' + 1/2 O_2(g) \quad (3,44)$$

formuliert werden kann.

Die Elektroneutralität bei tiefer Temperatur kann durch die Bedingung,

$$[Pt_{Ti}'] = [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (3,45)$$

erfüllt werden.

Die Reaktionsgleichung aus (3,40) und (3,44) setzt sich wie folgt zusammen,

$$Pt + V_{Ti}^x + O_O^x = Pt_{Ti}'' + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + 2h + 1/2 O_2(g). \quad (3,46)$$

Die Löcher ($2h$) sind als Betrag noch vorhanden, aber wirken nicht mehr zur Ladungskompensation. Dies kann als ein "eingefrorener Zustand" im Valenzband bezeichnet werden.

Die Elektronen ($2e'$), die aus der Leerstelle des Sauerstoffs quasifrei geworden sind, befinden sich auf einem Energieniveau, nämlich dem Leitungsband.

Diese Elektronen können daher mit den Nachbarionen (Ti^{4+}) in Wechselwirkung treten, so daß eine Reduktion

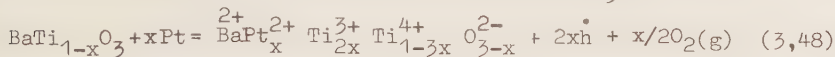
$$2 Ti^{4+} + 2e' = 2 Ti^{3+} \quad (3,47)$$

erfolgt.

Das kann der Mechanismus sein, mit dem man die Entstehung der Ti^{3+} -Konzentration, parallel zur Strukturänderung (siehe 2.6.3.4), erklären kann.

Die Zunahme der Ti^{3+} -Konzentration, die mit Hilfe der ESR-Spektren festgestellt wurde, kann darauf zurückgeführt werden.

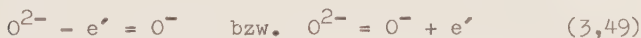
Damit ist die vollständige chemische Zusammensetzung der durch Pt eingebauten Reaktionsschicht im $BaTiO_3$,



Somit ist die elektronische Defektstelle (Löcher) zusätzlich gebildet.

Ein entscheidender Punkt für die Erklärung der Entstehung von Sauerstoffleerstellen ist, daß die Bildung der Löcher (Defektelektronen) beim $BaTiO_3$ aus energetischen Gründen nur bei hohen Temperaturen möglich ist. Dies kann der Grund sein, warum die p-Leitung bei niedrigen Temperaturen beim $BaTiO_3$ nicht existieren kann.

Eine Erklärung muß man in der Bandstruktur des $BaTiO_3$ suchen, in der das gefüllte Valenzband aus Sauerstoff($2p^6$) besteht und die Autoxydation des Sauerstoffes,



bei tiefen Temperaturen sehr selten stattfindet (60).

Diese Reaktionsgleichung läßt sich mit Hilfe der Defektgleichung anschaulicher formulieren,



so daß hier eine Elektron-Loch Paarbildung (Generation) erzeugt wird.

Eine weitere Erklärung liefert die Veränderung der Gitterstruktur durch den Einbau der Übergangsmetalle ins $BaTiO_3$, insbes. in die Ti-Plätze, die aber eine Valenz von niedriger als 4 besitzen. Dafür kommen die Elemente Fe, Co, Ru und Rh in Frage (48). Es handelt sich um die Strukturänderung von kubisch zu hexagonal, wie bereits mit Hilfe eines Doppeloktaeder-Modells diskutiert wurde (siehe 2.6.3.4).

Wieder zu Metallisierungseffekte :

Das zweite Niveau $E_2 = 0,66 \text{ eV}$ (Abb.36) kann somit auf das Niveau von Pt_{Ti}'' zurückgeführt werden, während das erste Energieniveau ($E_1 = 1,33 \text{ eV}$) nicht eindeutig zugeordnet werden konnte.

Anschaulich lassen sich die eingebauten Energieniveaus im BaTiO_3 mit Hilfe des Bändermodells wie folgt darstellen (Abb.39).

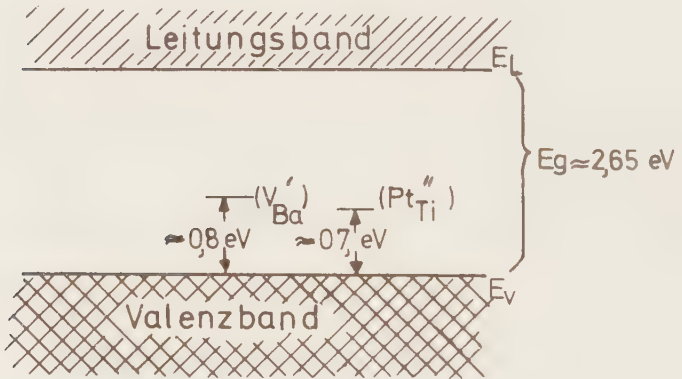


Abb. 39. Schematische Darstellung der eingebauten Energieniveaus als Akzeptor im BaTiO_3 -Bänderschema.

Analoge Betrachtung gilt für Pd.

3.1.2.2. Diffusionskoeffizienten des Pt bzw. Pd in der BaTiO₃ - Keramik

1) Abschleifversuche

Es wurde versucht, die Diffusionskoeffizienten von Pt bzw. Pd in der BaTiO₃-Keramik zu bestimmen.

Die Proben wurden mit Hilfe einer speziellen Vorrichtung schichtweise abgeschliffen. Die Schleifrichtung erfolgte, wie in der Abb.27 (A) zu sehen ist, von unten anfangend zur metallisierten Seite. Nach Erreichen einer bestimmten Dicke (Meßgenauigkeit einer Millimeterschraube ca. 0,01 mm) wurde die Pt-Elektrode aufgesputtert. Die Messung des Gleichstromwiderstandes (ρ_{dc}) wurde in Abhängigkeit von der Temperatur wie im 3.1.1 durchgeführt.

2) Meßergebnisse und Diskussion

Die theoretischen Hintergründen waren folgende :

Die elektrische Leitfähigkeit (σ) besteht aus einem Produkt von Ladungen, Beweglichkeit und auch Konzentration der Ladungsträger, wie Gl. (3,3) zeigt. Es ergibt sich daraus eine proportionale Beziehung der Leitfähigkeit von der Ladungskonzentration,

$$\sigma \propto C \quad (3,51)$$

wobei C die Ladungskonzentration ist.

Die Diffusionsmathematik für ein einseitig unbegrenztes Diffusionssystem liefert den Verlauf der Konzentration(61),

$$C(x,t) = C_0 + (C_\infty - C_0) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3,52)$$

wobei die Anfangs- und Randbedingungen wie folgt

$$C(0,t) = C_0 \quad \text{für } t > 0 \quad (3,53)$$

$$C(\infty,t) = C_\infty \quad \text{für } 0 < x < \infty$$

sind.

Aus (3,51) und (3,52) bekommt man,

$$\sigma(x,t) = \sigma_0 + (\sigma_\infty - \sigma_0) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3,54)$$

worin σ_0 die Leitfähigkeit für $x=0$, d.h. die Eigenleitfähigkeit des Pt oder Pd bedeutet und σ_∞ nach Erreichen der unendlichen Entfernung praktisch als Eigenleitfähigkeit des Systems (hier BaTiO_3) angenommen werden kann. Da hier der spezifische Widerstand (ρ_{dc}) gemessen wird, ist eine Umrechnung auf die gesamte Leitfähigkeit (σ_{ges}) nötig

$$\sigma_{ges}^{-1}(x) = 1/x \int_0^x \rho(\tilde{x}) d\tilde{x}, \quad (3,55)$$

worin x die gesamte Dicke und $\tilde{x}$ die restliche Dicke der Probe bedeutet.

Daraus erhält man nun,

$$\sigma_{ges}(x) = \frac{x}{\int_0^x \sigma_0 + (\sigma_\infty - \sigma_0) \operatorname{erf}\left(\frac{\tilde{x}}{2\sqrt{Dt}}\right) d\tilde{x}} \quad (3,56)$$

Mit Hilfe der gemessenen Leitfähigkeit σ_{ges} und nach dem Einsetzen von σ_0 und σ_∞ erhält man den Diffusionskoeffizient D von Pt und Pd.

Die Messungen zeigten aber, daß der spezifische Widerstand mit dem Abschleifen zunimmt. Ein Beispiel zu den Meßergebnissen zeigt folgende Abbildung (Abb.40).

Als Erklärung für dieses Verhalten kommt nur eine Sperrschicht zwischen Probe und Elektrodenmaterialien in Frage.

Die Sperrschichtwirkung bei der Zweipunkt-Methode ist in diesem Fall von vornherein vorhanden, nämlich in dem Temperaturbereich, wo die p-Leitung auftritt (siehe S. 62). Bei der abgeschliffenen Probe wirkt es aber verhältnismäßig ausgeprägter als bei der Ausgangsprobe.

Es handelt sich um ein Kontaktphänomen, das bereits im Abschnitt 3.1.1 erwähnt wurde. Darüber wird im folgenden Abschnitt noch ausführlicher diskutiert.

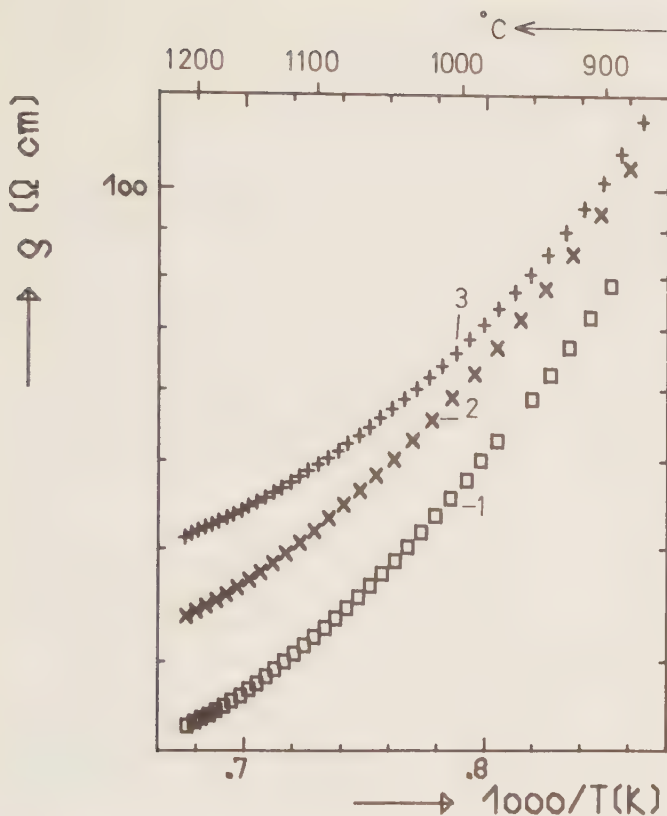


Abb.40. Gleichstromwiderstand des undotierten BaTiO_3 mit Pt-Metallisierung nach Abschleifen
 1) original 3,32 mm, 2) 1,59 mm, 3) 0,98 mm Dicke

Da also die Abschleifuntersuchung zu keiner Bestimmung des Diffusionskoeffizienten führte, soll im folgenden versucht werden, den Diffusionskoeffizient (D) abzuschätzen :
 In der allgemeinen Diffusionsformel,

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (3,57)$$

erkennt man die wichtige grÖÖÖe D_0 als Frequenzfaktor

und Q als Aktivierungsenergie.

Betrachtet man den Diffusionskoeffizient D atomar, dann setzt er sich wie folgt zusammen (62) ;

$$D = \alpha \cdot a_0^2 \cdot \omega \quad (3,58)$$

worin α ein geometrischer Faktor, a_0 ein Gitterparameter als Sprungabstand und ω die Sprungfrequenz der Atome in die Nachbarleerstellen darstellen.

Die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz zeigt

$$\omega = \nu \exp(-\Delta G_m/RT) = \nu \exp(\Delta S_m/R) \exp(-\Delta H_m/RT) \quad (3,59)$$

mit der Schwingungsfrequenz ν der Atome unter Gleichgewicht und mit der freien Wanderungsenthalpie ΔG_m der Atome. Die ν ist nahezu die Debyefrequenz von ca. 10^{13} sec^{-1} . Aus (3,58) und (3,59) ergibt sich

$$D = \alpha a_0^2 \nu \exp(\Delta S_m/R) \exp(-\Delta H_m/RT). \quad (3,60)$$

Das gilt in erster Linie für den Diffusionsmechanismus über Zwischengitterplätze. Für den Leerstellenmechanismus berücksichtigt man zusätzlich die Bildungsenthalpie der Leerstellen ΔH_f ,

$$D = \alpha a_0^2 \nu \exp \{ (\Delta S_f + \Delta S_m)/R \} \exp \{ -(\Delta H_f + \Delta H_m)/RT \}. \quad (3,61)$$

Daraus erhält man die Aktivierungsenergie Q ,

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m \quad (3,62)$$

die aus Bildungsenthalpie und Wanderungsenthalpie besteht.

Außerdem bekommt man den Frequenzfaktor D_0 ,

$$D_0 = \alpha \cdot a_0^2 \cdot \nu \exp (\Delta S_f + \Delta S_m)/R. \quad (3,63)$$

Die Diffusion von Pt bzw. Pd im BaTiO_3 war, wie schon erwähnt, für die Konzentration der Ti-Leerstellen $[V_{\text{Ti}}]$ entscheidend. Der Diffusionsmechanismus von Pt im BaTiO_3 wurde aus diesem Grunde proportional zu dem der Ti-Diffusion betrachtet.

Aus dieser Überlegung bekommt man den Frequenzfaktor D_0 nach (3,63) mit folgenden Größen ;

$$\alpha = 1/6 \text{ (kubisch)}$$

$$a_o = 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm (Gitterkonstante des BaTiO}_3\text{)}$$

$$\nu = 10^{13} \text{ sec}^{-1} \text{ (Debye Frequenz)}$$

$$\Delta S_f + \Delta S_m > 0$$

$$\text{somit } D_o \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (3,64)$$

Die Aktivierungsenergie entnimmt man aus dem Meßwert von LINDNER (15) für die Ti-Diffusion,

$$Q = 70,0 \text{ Kcal/mol bzw. } 3,04 \text{ eV.} \quad (3,65)$$

Damit erhält man

$$D^{Ti} = 3 \cdot 10^{-3} \exp (-70 \text{ Kcal/mol})/RT \quad (3,66)$$

Der Selbstdiffusionskoeffizient von Pt beträgt nach MEHDER und MAIER (63),

$$D^{Pt} = 0,05 \exp(-2,67 \text{ eV/kT}). \quad (3,67)$$

Demnach ist der Diffusionskoeffizient von Pt in BaTiO₃ größer als der von Ti (3,66), nämlich

$$D_{\text{im BaTiO}_3}^{Pt} > 0,003 \exp(-3,04 \text{ eV/kT}). \quad (3,68)$$

Auf diese Weise wurde der Diffusionskoeffizient von Pt für 1310°C (bzw. 1583 K) abgeschätzt :

$$\underline{\underline{D^{Pt} \approx 6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}}} \quad (3,69)$$

Die mögliche Eindringtiefe (d) wurde nach der vereinfachten Beziehung,

$$d \approx \sqrt{Dt} \quad (3,70)$$

für die Probe, die bei 1310°C 100 h lang eingebrannt war, berechnet und

$$d \approx 4,64 \text{ } \mu\text{m} \quad (3,71)$$

erhalten.

Als Erklärung, daß man mit EDAX beim Diffusionsprofil feststellen konnte, kann man annehmen, daß hier eine geringe Löslichkeit von Pt im BaTiO₃ vorliegt.

Analoges gilt für Pd.

3.1.2.3. Kontaktphänomene

Nach der Definition ist ein "elektrischer Kontakt" an der Grenzfläche nur dann vorhanden, wenn durch ihn ein Ladungstransport möglich ist (64). Als Grenzflächen müssen sowohl äußere (Metall-Metall, Metall-Halbleiter, oder neuerdings MOS-Metall Oxide Semiconductor-) als auch innere (Korngrenzen im Polykristallinen oder p-n Übergänge im Halbleiter) betrachtet werden.

In der vorliegenden Arbeit liegt ein "Metall-Halbleiter Kontakt" vor. Da dieses Phänomen vor allem bei Halbleitereigenschaften, aber auch beim ferroelektrischen BaTiO₃ beispielsweise zur Erklärung des PTC (Positiv Temperature Coeffizient)-Effektes eine große Rolle spielt, wird es im folgenden etwas näher betrachtet.

1) Grundbedingung für den Kontakt

Zur Erklärung eines Kontaktphänomens mit Hilfe des Bänder-schemas herrsche an der Grenzfläche ein thermisches Gleichgewicht. Dieses ist durch den ortsabhängigen Verlauf der potentiellen Energie der Ladungsträger bestimmt. Der Potentialverlauf hängt dann von der Konzentration der Ladungsträger beiderseits sowie von den Austrittsarbeiten der beiden Partner ab (65).

Per Definitionen ist die Austrittsarbeit die Differenz zwischen der potentiellen Energie eines unendlich entfernten Vakuumniveaus E_{∞} und der Fermi-Grenzenergie E_F ,

$$\Phi = E_{\infty} - E_F \quad (3,72)$$

Dies gilt nicht nur für Metalle, sondern auch für den nichtentarteten Halbleiter. Es ist ein Maß für die thermische Elektronenemission der festen Körper, die durch die Gleichung von Richardson beschrieben wird,

$$J_s = C T^2 e^{-\Phi/kT} \quad (3,73)$$

wobei J_s Sättigungsstromeffekte der austretenden Elektronen, C eine von der Zeit unabhängige Konstante und Φ die Austrittsarbeit bedeutet.

Befinden sich nun beide Körper im Vakuum mit einer gemeinsamen Grenzfläche, dann emittieren Beide Elektronen, so daß ein Austausch von Elektronen stattfindet. Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der beiden Partner werden die Elektronen von der Seite mit der kleineren Austrittsarbeit zur Seite mit der größeren übergehen. Dieser Verlauf setzt sich so lange fort, bis sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Der Gleichgewichtszustand ist dann erreicht, wenn die Änderung der freien Enthalpie der Elektronen aus beiden Seiten keine Diffrenz mehr aufweist. Dies ist die Definition eines chemischen Potentials der Fermi-Grenzenergie,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,V} = E_F \quad (3,74)$$

bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur. Die Gleichgewichtsbedingung ist damit $E_{F1} = E_{F2}$ der beiden Partner, wobei die Fermi-Energie auch im Bänderschema eines Kontaktes horizontal verläuft.

2) Metall-Halbleiter Kontakt

In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um einen Kontakt vom "Metall-p-Typ halbleiter", genauer gesagt "Metall-p-Typ Halbleiter-Metall", wegen der beiden Elektroden aus Platin. Die thermische Austrittsarbeit (Φ) von Pt beträgt ca. 5,30 eV (6) (siehe Tab. 3).

Die Austrittsarbeit vom BaTiO_3 ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur, da die p-Leitung von der Temperatur abhängig ist.

Je höher die Temperatur steigt, um so mehr erfolgt die chemische Adsorption des Sauerstoffs und um so höher wird auch die Defektelektronenkonzentration (p).

Das erklärt sich dadurch, daß die Fermi-Energie sich der Oberkante des Valenzbandes (E_V) nähert.

Damit wird die Austrittsarbeit des p-Typ BaTiO_3 größer. Aus folgender Beziehung ist dies ersichtlich,

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}} \quad (3,75)$$

worin p_0 die effektive Zustandsdichte bedeutet.

Nach HUGHES (66) beträgt die Austrittsarbeit des nicht-chemisorbierten BaTiO_3 ca. 5,0 eV. Es wurde weiterhin behauptet, daß Φ_{BaTiO_3} durch die Adsorption von Sauerstoff größer wird.

Es lassen sich dann zwei Fälle unterscheiden :

erstens ein Kontakt mit einer niedrigeren Austrittsarbeit des BaTiO_3 gegenüber Pt und zweitens der umgekehrte Fall.

a) $\Phi_{\text{Pt}} > \Phi_{\text{BaTiO}_3}$, unterhalb 900°C

Eine schematische Darstellung des Bänderschemas der beiden Kontaktpartner zeigt Abb.41 zunächst vor dem Kontakt.

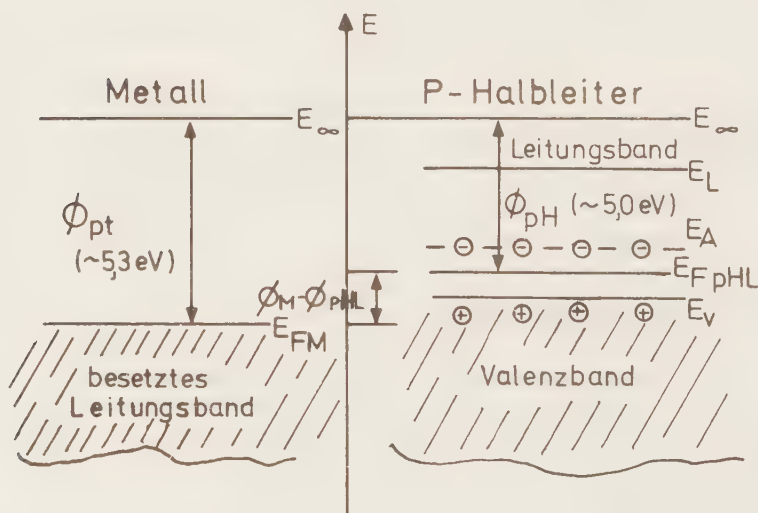


Abb. 41. Bänderschema des Metalls (Pt) und des p-Typ Halbleiters (BaTiO_3)

Die Abb.42 zeigt dann das Bänderschema nach dem Kontakt. In diesem Fall gehen mehr Elektronen vom Halbleiter zum Metall über als umgekehrt, nämlich bis zum Erreichen des Gleichgewichtes.

Die Metalloberfläche erhält eine negative Oberflächenladung, während sich die entsprechende Randschicht des Halbleiters positiv auflädt.

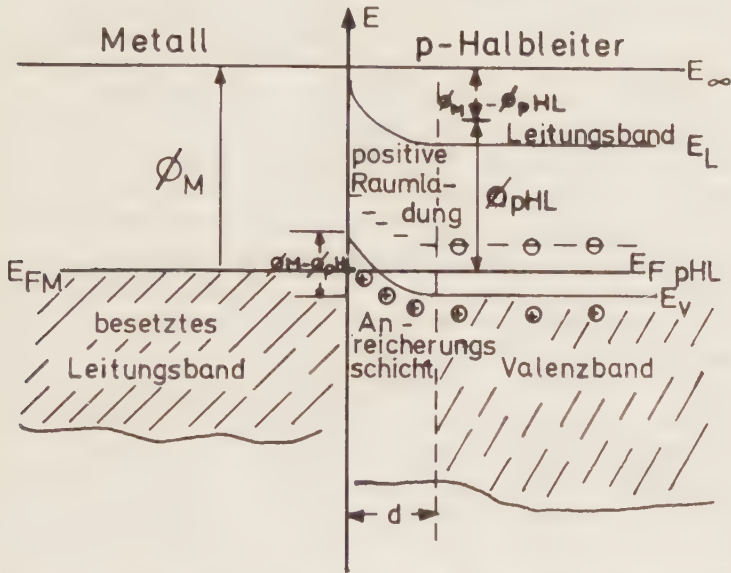


Abb.42. Kontakt zwischen Metall (Pt) und p-Typ Halbleiters (BaTiO_3), $\Phi_M > \Phi_{\text{pHL}}$ (64) (65).

Durch das Erreichen des Gleichgewichtes ändert die Lage des Energieniveaus um die Differenz $\Phi_M - \Phi_{\text{pHL}}$.

Es ergibt sich für die Potentialdifferenz,

$$U_{\text{M,pHL}} = \frac{\Phi_M - \Phi_{\text{pHL}}}{e} = \frac{E_{\text{FM}} - E_{\text{FpHL}}}{e} \quad (3,76)$$

die Diffusionspotential genannt wird.

An der Randschicht (d) des Halbleiters bildet sich eine Raumladung, da der Halbleiter nicht in der Lage ist, die Potentialunterschiede an der Grenzfläche schnell auszugleichen. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Ladungsdichte des Halbleiters gegenüber der von Metallen viel kleiner ist.

Der Kontakt mit Halbleitern unterscheidet sich dadurch grundsätzlich von den Metall-Metall Kontakten. Das Vorliegen einer Raumladung im Halbleiter erklärt sich durch die Poissonsche Gleichung der Elektrostatik,

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3,77)$$

wobei ψ ein ortsabhängiges Potential und damit eine ortsabhängige Änderung der potentiellen Energie $-e\psi(x)$ und $\rho(x)$ die Raumladung bedeutet.

Außerdem ist ϵ_r der relative Dielektrizitätskoeffizient. Daher werden die Energiebänder im Bereich der Raumladung um den Wert $-e\psi(x)$ verschoben (Bänderkrümmung).

Die Fermienergie bleibt jedoch im thermischen Gleichgewicht ortsunabhängig, damit verläuft das Band gerade.

Darüberhinaus bildet sich eine Anreicherung der Majoritätsträger (Akkumulation) in der Raumladungszone.

Diese Anreicherungsschicht erhöht die Leitfähigkeit der Halbleiterrandschicht und hat keinen Einfluß auf das Leitfähigkeitsverhalten des Kontaktes.

Man spricht daher von einem ohmschen oder sperrfreien Kontakt (siehe 3.1.1).

b) $\phi_{Pt} < \phi_{BaTiO_3}$, oberhalb 900°C

Als zweiter Grenzfall eines Kontaktes zwischen Metall und p-Typ Halbleiters wird folgende Abb.43 betrachtet.

Die vom Metall austretenden Elektronen gehen aufgrund der niedrigeren Austrittsarbeit mehr zum Halbleiter über und dort an der Grenze des Halbleiters rekombinieren sie mit den Defektelektronen (Löcher). Dadurch bildet sich eine negative Raumladung und damit tritt eine Verarmungsrandschicht an Majoritätsladungsträgern auf.

Diese Randschicht erniedrigt die Leitfähigkeit des Halbleiters und beeinflusst das Leitfähigkeitsverhalten des Kontaktes.

Man spricht daher von einer Sperrschicht, einem nicht ohmschen Kontakt also.

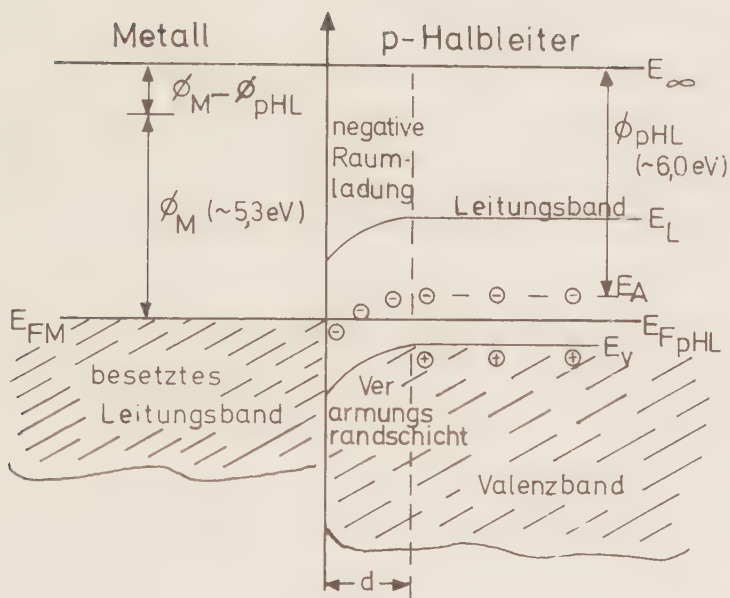


Abb.43. Kontakt zwischen Metall (Pt) und p-Typ Halbleiter (BaTiO₃) für $\phi_M < \phi_{pHL}$ (64)

Dies ist die Erklärung für das Sperrschicht-Verhalten, das bei sich Abschleifversuchen (Abb.40) herausstellte.

3.2. Dielektrische Eigenschaften

Pd und Pt werden in die BaTiO_3 -Keramik eingebaut und verändern die dielektrischen Eigenschaften.

Hier soll der Einfluß der Reaktionen in erster Linie auf die Kapazität (C) und den Verlustfaktor ($\tan \delta$) verfolgt werden. Dabei wurden die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = f(T)$ und die Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors $\tan \delta = f(\omega)$ untersucht.

3.2.1. Verwendete Apparatur und Proben

Die Kapazität wurde mit einer Präzisionsmeßbrücke (ROHDE & SCHWARZ) gemessen. Die Messung bei tiefen Temperaturen erfolgte in einem speziell hierfür konstruierten Behälter unter flüssigem Stickstoff.

Bei hohen Temperaturen wurden die Messungen in einem als Abschirmung dienenden Probenhalter im Trockenschrank durchgeführt.

Der Verlustfaktor wurde in Abhängigkeit von der Meßfrequenz (ω) mit Hilfe einer Meßbrücke⁽⁺⁾ von HEWLETT PACKARD bei Zimmertemperatur (20°C) bestimmt.

Diese Messungen wurden in erster Linie auf die H-6000 Masse konzentriert, da diese speziell für Kondensatoren entwickelt ist. Die Probenpräparation erfolgte wie im vergangenen Abschnitt beschrieben.

3.2.2. Meßergebnisse und Diskussion

3.2.2.1. Die ferroelektrischen Eigenschaften von BaTiO_3

Bariumtitanat ist eines der meistbekannten ferroelektrischen Materialien mit Perowskit-Struktur.

Die ferroelektrischen Eigenschaften sind durch eine spontane elektrische Polarisierung bewirkt (64) (67) (68).

(+) Diese Messungen wurden freundlicherweise durch die Unterstützung von Herrn Wambach im HF-Labor von Stettner & Co Lauf durchgeführt.

Die Ladungsschwerpunkte der positiven Ionen im Material gegenüber dem der negativen Ionen sind derart verschoben, daß Dipolmomente spontan entstehen. Das Entstehen des polaren Zustandes führt zum Minimum der Kristallenergie. Die treibende Kraft zur Entstehung des polaren Zustandes besteht aus mehreren Anteilen :

Einmal sind es Austauschkräfte der Elektronen benachbarter Atome und zum anderen sind es Kräfte der Dipol-Dipol Wechselwirkung. Solche Wechselwirkung treten nur in der Kristallstruktur auf, wo ein Symmetriezentrum fehlt, aber eine polare Achse vorliegt.

Oberhalb einer bestimmten Temperatur werden die Dipolmomente durch die Wärmebewegung zerstört. Die Temperatur, bei der die spontane Polarisierung verschwindet nennt man ferroelektrische Curie-Temperatur T_C .

Bei der Curie-Temperatur tritt ein anormales dielektrisches Verhalten auf, nämlich ein Maximum der Dielektrizitätskonstante. Oberhalb der Curie-Temperatur verhält sich das Material nicht ferroelektrisch, sondern paraelektrisch infolge des Fehlens einer polaren Achse. In diesem Bereich $T > T_C$ wird die relative Dielektrizitätskonstante nach dem Curie-Weißschen Gesetz

$$\epsilon_r = \frac{C_{el}}{T - T_C} \quad (3,78)$$

dargestellt, wobei C_{el} die Curie-Konstante und T_C Curie-Temperatur ist.

Unterhalb der Curie-Temperatur entstehen Domänen analog zu dem Weißschen Bezirk der Ferromagnetika.

Innerhalb der Domänen hat die spontane Polarisierung einheitliche Richtung. Die Aufspaltung des Kristalls in Domänen führt einerseits zu einer Verringerung der Gitterenergie, andererseits aber zur Entstehung der Domänenwandenergie.

Unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes lassen sich die Richtungen der Domänen in eine bestimmte Orientierung "drehen" oder "umklappen". Dabei tritt in Abhängigkeit von der elektrischen Polarisierung vom Feld eine Hysterese auf, die für Ferroelektrika charakteristisch ist.

Bei der Curie-Temperatur T_C , 120°C für BaTiO_3 , findet somit ein Übergang aus dem unpolaren (ungeordneten) in den polaren (geordneten) Zustand statt. Dabei erfährt das Material eine Veränderung der Kristallform.

Ein Kristall, z.B. Bariumtitanat ist bei Zimmertemperatur tetragonal mit einem c/a-Achsenverhältnis von 1,01.

Der Unterschied von 1% zur kubischen Struktur ($T > 120^\circ\text{C}$) führt dabei zu einer Formveränderung.

Die weitere Veränderung der Kristallform, die auch als Phasenumwandlung bezeichnet ist, erfolgt bei ca. 5°C und noch bei ca. -80°C , wie bereits im Abschnitt 2.6.3.2 in Abb.17 dargestellt wurde.

Das anormalelektrische Verhalten bei den Ferroelektrika, das mit einem Maximum der Dielektrizitätskonstante bei der Curie-Temperatur verknüpft ist, hat eine weitere Anwendung.

Es wird als Dielektrikum für Kondensatoren verwendet.

Die folgende Abb.44 zeigt eine Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante (ϵ_r).

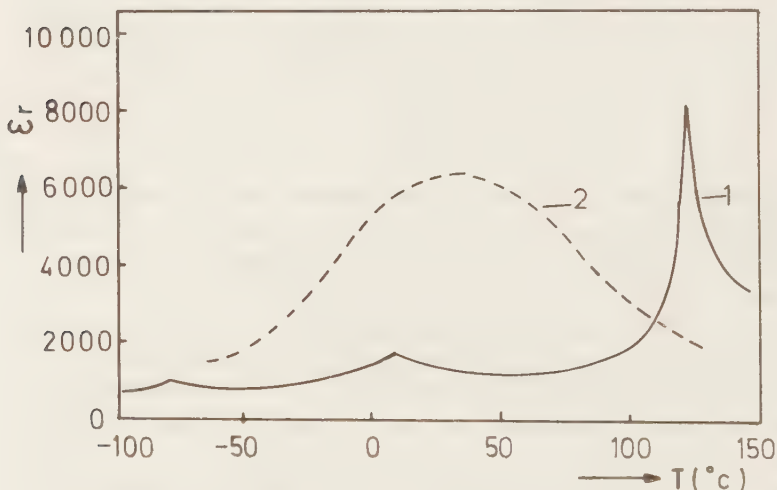


Abb.44. Die relative Dielektrizitätskonstante (ϵ_r) der BaTiO_3 -Keramik als Funktion der Temperatur.

1. von undotiertem BaTiO_3 (aus (69)), 2. von dotierter Kondensator-Keramik H-6000 (eigene).

Für praktische Anwendungen strebt man eine hohe und in einem möglichst weiten Temperaturbereich in der Nähe der Zimmertemperatur konstante Dielektrizitätskonstante an. Außerdem müssen die Verluste ($\tan \delta$) so gering wie möglich gehalten werden. Dies ist mit undotiertem BaTiO_3 (Kurve 1) offensichtlich nicht erfüllt, weshalb man mit dotierter Keramik (Kurve 2) arbeitet.

So ein Kurvenverlauf wird beispielsweise durch Substitution (Dotierung) von Ba^{2+} - und Ti^{4+} -Ionen durch etwa gleich große zweiwertige Ionen wie z.B. Sr^{2+} , Ca^{2+} und Pb^{2+} -Ionen, und vierwertige Ionen wie z.B. Zr^{4+} und Sn^{4+} erreicht (4). Der Einbau dieser Ionen beeinflusst den Polarisationsprozeß und bewirkt dabei eine Verschiebung der Curie-Temperatur. Dadurch verschmiert man die ferroelektrischen Eigenschaften über einen größeren Temperaturbereich und erhält eine Verringerung der Temperaturabhängigkeit, wie die Kurve 2 in Abb.44 zeigt.

Die Verluste z.B. Hysteresisverluste, die bei den Ferroelektrika als Begleiterscheinung auftreten, werden dadurch verringert, daß man ein feines Kristallgefüge anstrebt(70). In kleinen Kristalliten bilden sich zwar noch Domänen, aber eine Änderung ihrer Lage und Größe ist wesentlich eingeschränkt. Das heißt, daß die Kristallite zwischen den Nachbarn eingeklemmt und zu klein sind, sich in Domänen aufzuspalten.

3.2.2.2. Metallisierungseffekte auf die Kapazität

Die Metallisierungseffekte wurden mit Hilfe der Kapazitätsmessungen verfolgt. Die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r wurde aus der Beziehung,

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{F}{d} \quad (3,79)$$

mit den Probenabmessungen, F die Meßfläche und d die Probendicke berechnet.

Abb.45 zeigt eine Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstante von H-6000.

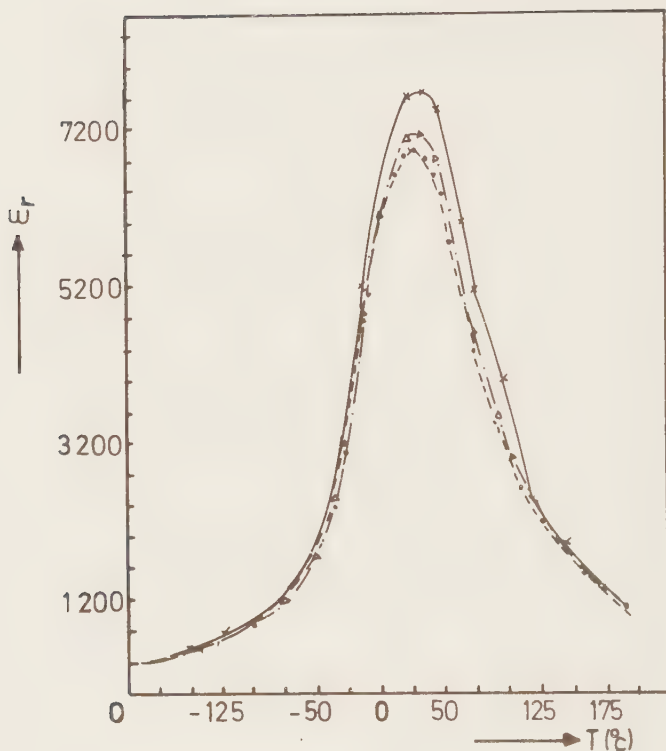


Abb.45. Die relative Dielektrizitätskonstante als Funktion der Temperatur von H-6000 mit Metallisierung.

$\times$: H-6000 allein als Bezugsprobe

Δ : H-6000 mit Pd (Paste)

o : H-6000 mit Pt (Paste)

Die Einbrenndauer war jeweils 1 h bei 1310 $^{\circ}\text{C}$.

Das Maximum der ϵ_r von H-6000 (allein) als Bezugsprobe liegt über 7600.

Die Maxima der ϵ_r von den metallisierten Proben, sowohl mit Pd als auch mit Pt liegen etwas niedriger.

Das ist darauf zurückzuführen, daß die Proben nicht vollständig von der Metallisierungsschicht bedeckt sind (siehe Bild 7).

Das hat zur Folge, daß die Feldlinien in der Probe (Dielektrikum) nicht äquipotential (bzw. homogen) sind.

Der Abfall der Kapazität bei der Probe mit kürzerer Einbrenndauer (1 h bei 1310°C) ist daher auf die unvollständige Metallisierung zurückzuführen.

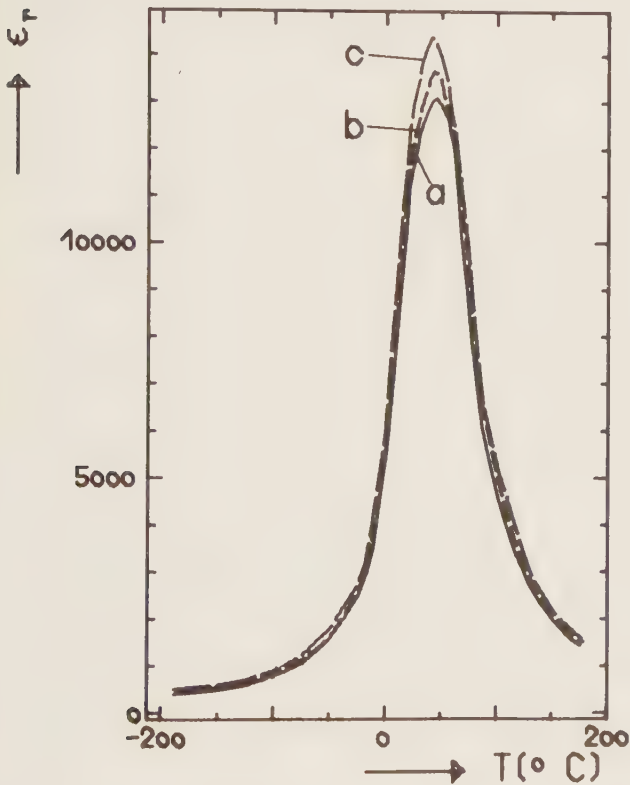


Abb.46. Die relative Dielektrizitätskonstante als Funktion der Temperatur von H-6000 mit Metallisierung
a : H-6000, ohne Metallisierung als Bezugsprobe
b : H-6000 mit Pt (Paste)
c : H-6000 mit Pd (Paste)

Die Einbrenndauer war jeweils 100 h bei 1310°C.

Abb. 46 zeigt die Temperaturabhängigkeit der ϵ_r von den Proben mit längerer Einbrenndauer (100 h bei 1310°C).

Man erkennt, daß die Maxima der ϵ_r von den metallisierten Proben sowohl von Pd auch Pt höher liegen als die der Bezugsprobe.

Der Anstieg der Kapazität durch die Metallisierung hängt wahrscheinlich mit dem Einbau von Pd bzw. Pt-Ionen ins Dielektrikum zusammen.

Den Einbauvorgang der Metallionen kann man sich so vorstellen, daß die Eindiffusion von Metallen über die Korngrenzen bevorzugt erfolgt, da die höchste Fehlstellendichte an den Korngrenzen vorliegt. Dadurch bildet sich eine leitende Schicht in den Korngrenzen, so daß das effektive Kornvolumen des Dielektrikums verringert wird.

Zusätzlich erkennt man aus Abb.46, daß das Maximum von ϵ_r der H-6000 Bezugsprobe im Vergleich zur Probe mit kürzerer Einbrenndauer (Abb.45) deutlich höher liegt und die Kurven wesentlich steiler ansteigen.

Dies deutet darauf hin, daß die ferroelektrischen Eigenschaften infolge des Kristallwachstums bei längerer Einbrenndauer ausgeprägter geworden sind.

Dieser Effekt wurde durch den Einbau der Metallionen (Pd, Pt) zusätzlich verstärkt.

3.2.2.3. Metallisierungseffekte auf den Verlustfaktor

Die dielektrischen Verluste äußern sich in einer Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom.

Man beschreibt diese Verschiebung durch den Tangens des Phasenwinkels,

$$\tan \delta = \frac{G}{\omega C} = \frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3,80)$$

wobei G der Leitwert des Dielektrikums und ω die Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$) ist. Bei sehr niedrigen Frequenzen kann σ durch σ_{dc} eingesetzt werden.

Liegt am Dielektrikum ein elektrisches Wechselfeld, so ist die Polarisierbarkeit komplex, und demzufolge muß der Stoff

durch eine komplexe Dielektrizitätskonstante $\hat{\epsilon}$ beschrieben werden,

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_0 \hat{\epsilon}_r = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_0 (\epsilon_r' - j\epsilon_r'') \quad (3,81)$$

worin ϵ' die reale Dielektrizitätskonstante und ϵ'' als dielektrischer Verlustkoeffizient ist, der die elektrische Leitfähigkeit charakterisiert.

Dadurch kann man den Verlustfaktor auch wie folgt

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (3,82)$$

definieren. Somit bestimmt der Tangens des Verlustwinkels die Verluste an elektrischer Energie bzw. den in Wärme übergehenden Teil im Dielektrikum.

Gewöhnlich beobachtet man in Ferroelektrika in der Nähe der Curie-Temperatur ein Maximum des $\tan \delta$.

Außerdem zeigt sich $\tan \delta$ im ferroelektrischen Gebiet größer als im paraelektrischen. Solche Verluste sind in erster Linie Hysteresisverluste.

Im Bariumtitanat beobachtet man Maxima von $\tan \delta$ ebenfalls bei Curie-Temperatur. Diese Maxima werden durch die Vergrößerung der Domänenbeweglichkeit bei Umwandlung der Kristallstruktur bedingt (67).

Weiterhin spielen die Verluste, die durch die Leitfähigkeit hervorgerufen werden, in bestimmten Anwendungsfällen eine wichtige Rolle.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Frequenzabhängigkeit der Verluste zur Untersuchung des Metallisierungseffektes verfolgt.

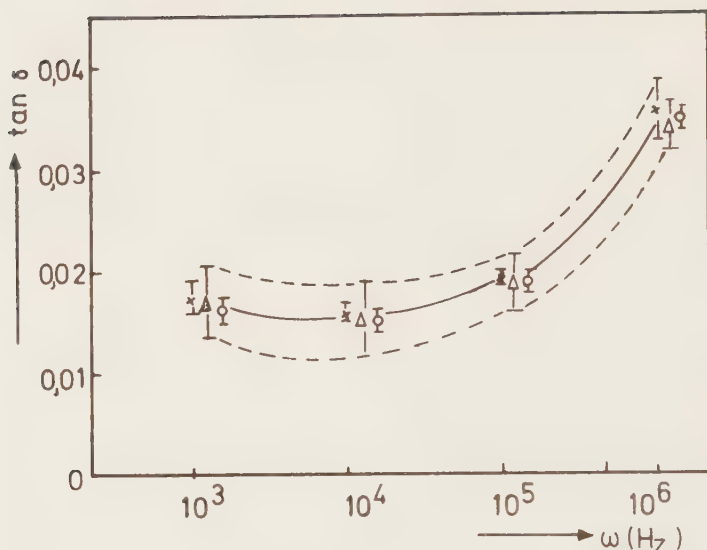


Abb.47. Frequenzabhängigkeit der Verluste ($\tan \delta$) von H-6000 mit der Metallisierung, Einbrenndauer 100 h bei 1310°C .
 x : H-6000 (allein), Δ : H-6000 + Pd (Paste),
 o : H-6000 + Pt (Paste)

Der Anstieg von $\tan \delta$ beginnt ab 10^5 Hz und wächst bei 10^6 Hz deutlich an (Abb.47).

Dabei dürfte es sich in erster Linie um Hysteresisverluste handeln. Die mit Pd metallisierten Proben zeigen eine größere Schwankung, die wahrscheinlich auf die unvollständige Metallisierung aber auch auf den durch Leitfähigkeit bedingten ohmschen Verlust zurückgeführt werden kann.

4. Untersuchung des Sinterverhaltens der Metallisierung

Wie bereits im Bild 7 und Bild 8 zu sehen war, zeigte die Metallisierung unterschiedliche Sintereffekte.

Dies soll hier im Rahmen des Sinterverhaltens der Metallisierung betrachtet werden.

Die entscheidenden Mechanismen dabei sind Benetzung und Haftung, die infolge der Oberflächenenergie der beteiligten Partner miteinander verknüpft sind.

Aus diesem Grunde soll das Benetzungsverhalten der Metalle insbes. Edelmetalle (Pt, Au, Pd, Ag) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und auch von der Temperatur untersucht werden.

Es wurden Untersuchungen mit Hilfe eines REM und eines Erhitzungsmikroskopes durchgeführt. Dabei wurden die Solidus- und Liquiduspunkte bestimmt. Außerdem wurden die Oberflächenenergien der Grenzschicht (z.B. σ_{sl}) und der Randwinkel (α) bestimmt.

Aus diesen Ergebnissen soll ein Phasendiagramm nicht nur mit der Liquiduslinie, sondern auch mit der Soliduslinie konstruiert werden. Dadurch erhält man eine bessere Aussage für die Metallisierung, ausgehend von der Zusammensetzung und der Temperatur.

4.1. Sinterverhalten der Edelmetalle

4.1.1. Apparatur und Proben

Die Benetzung zweier Materialien ist eine Funktion der Oberflächenenergie, die wiederum von Temperatur, Druck und Zusammensetzung abhängt.

Hier wurde die Zusammensetzung der Metallkomponenten mit Hilfe des Sputterverfahrens (siehe das Prinzip unter anderem (71) (72)) in Dünnschichttechnik variiert.

Das Sputtern wurde mit der im Hause befindlichen Anlage von A 400 VL Leibold-Heraeus durchgeführt. Die Schichtdicke wurde dabei nach der Sputterrate bestimmt. Die Zusammensetzungen wurden aus dem Volumenanteil in Gew. % umgerechnet.

In der Praxis wird das Metallisieren normalerweise mit dem Siebdruckverfahren (siehe 2.4.1) und geeigneten Pasten vorgenommen. Die zur Verfügung stehenden Pasten waren aber in der vorliegenden Arbeit nur auf eine kleine Zahl beschränkt.

Nach dem Sintern, unter gleichen Bedingungen wie beim Siebdruckverfahren wurden die Benetzungseffekte mit Hilfe der REM-Aufnahmen verfolgt.

Zur Untersuchung wurden die Dreistoffsysteme,

- 1) Pt-Au-Pd und 2) Ag-Au-Pd aus folgenden Gründen gewählt,
 - a) weil das erst genannte System als Paste vorliegt und
 - b) um zu versuchen, den Anteil von Platin durch Silber zu ersetzen.

4.1.2. Ergebnisse und Diskussion

4.1.2.1. Pt - Au - Pd System

Als Ausgangspunkt wurden zunächst die reinen Metalle Pt, Au und Pd untersucht. Zusätzlich wurde eine ternäre Zusammensetzung von Pt/Au/Pd (40/40/20, Gew. %) untersucht.

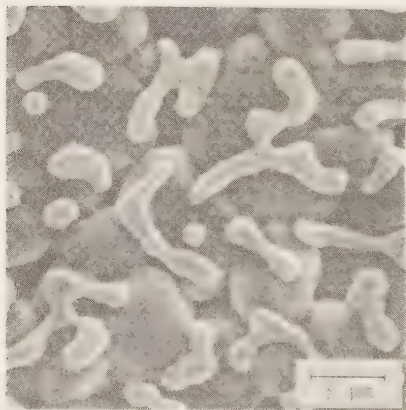


Bild 10. REM-Aufnahme der Pt-Schicht (Sputt. 4000 Å) auf H-6000 nach dem Brand 1310°C, 1,5 h V=3000 x Kipp.=0°

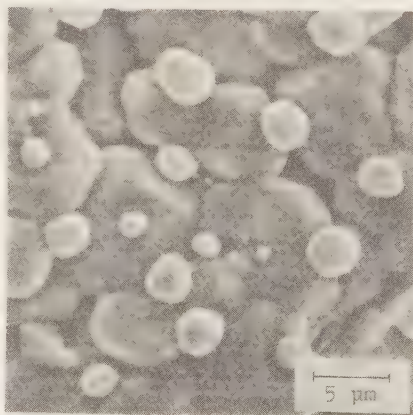


Bild 11. REM-Aufnahme der gesputterten Au-Schicht (4000 Å) auf H-6000, 1310°C 1,5 h V:3000 x Kipp. = 0°

Aus Bild 11 sieht man, daß das Gold völlig kugelig geschmolzen ist ($T_s = 1063^\circ\text{C}$) und keine Benetzung aufweist. Das Palladium zeigt ein ähnliches Verhalten (Bild 12).

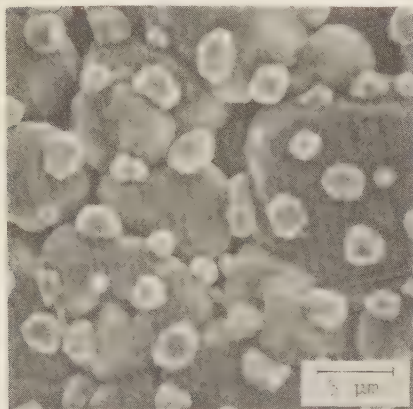


Bild 12. REM-Aufnahme der Pd-Schicht (Sputt. 4000 Å) auf H-6000 1310°C , 1,5 h, $V = 3000 \times$ Kipp. = 0°

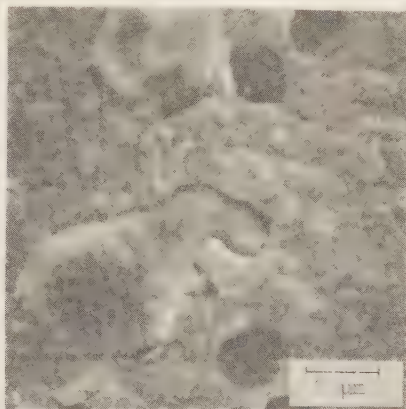


Bild 13. REM-Aufnahme der Pt/Au/Pd (40/40/20 Gew. %)-Sputterschicht (4000 Å) auf H-6000, 1310°C 1,5 h $V = 3000 \times$ Kipp. = 0°

Platin verhält sich etwas besser (Bild 10), jedoch auch nicht hinreichend. Es ist wahrscheinlich auf den hohen Schmelzpunkt von Platin ($T_s = 1769^\circ\text{C}$ siehe Tab. 3) zurückzuführen. Bild 13 zeigt, daß das Dreistoffsystem eine gute Benetzung aufweist. Es deutet darauf hin, daß die Oberflächenenergie von Pt/Au/Pd gegenüber BaTiO_3 -Keramik günstig liegt.

Die untersuchten Systeme bestehen aus einem engen Dreieck A B C im folgenden Dreistoffsystem Pt-Au-Pd (Abb.48).

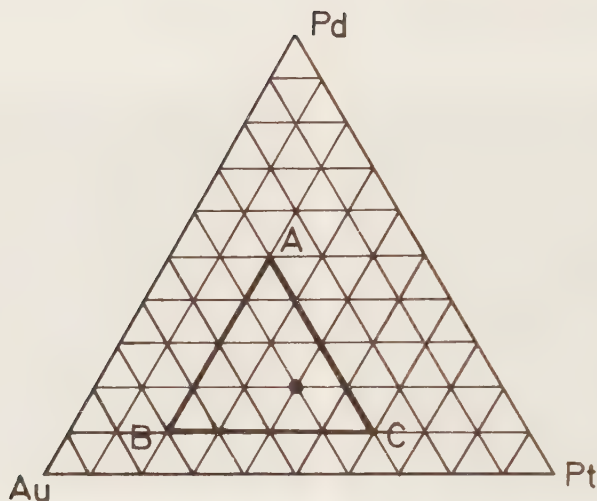


Abb.48. Das Dreistoffsystem von Pt/Au/Pd. Die untersuchten Systeme bestehen aus dem A-B-C Dreieck.
Die Zusammensetzung der o - Markierung ist
Pt/Au/Pd (40/40/20, Gew. %)

Der Benetzungsmechanismus lässt sich mit Hilfe der Youngschen Beziehung wie folgt veranschaulichen.

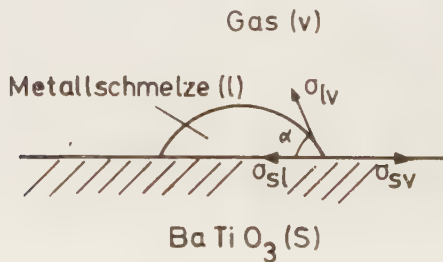


Abb.49. Schema einer Benetzung der Metallschmelze auf BaTiO_3 - Substrat.

Nach dem Youngschen Gesetz ergibt sich für den Gleichgewichtsfall,

$$\sigma_{lv} \cdot \cos \alpha = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} \quad (4,1)$$

wobei α der Randwinkel, und σ_{lv} , σ_{sv} und σ_{sl} die Oberflächenenergie an den jeweiligen berührenden Medien sind.

Im Falle der Benetzung gilt $\sigma_{sv} > \sigma_{sl}$ und damit

$\alpha < 90^\circ$. Im umgekehrten Fall $\sigma_{sv} < \sigma_{sl}$ wird

$\alpha > 90^\circ$, so daß eine schlechte Benetzung vorliegt.

Aus diesen Überlegungen ist anzunehmen, daß

$$\sigma_{\text{BaTiO}_3 - \text{Luft}} > \sigma_{\text{BaTiO}_3 - \text{Pt/Au/Pd}} \quad (4,2)$$

im Bild 13 vorliegt.

4.1.2.2. Ag - Au - Pd System

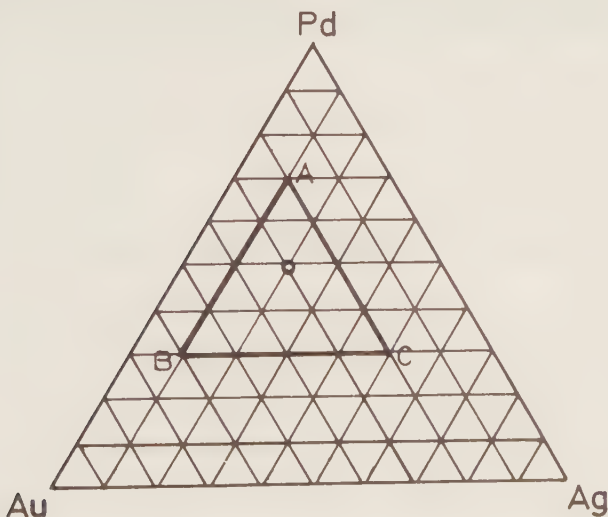


Abb.50. Das Dreistoffsystem von Ag/Au/Pd. Die untersuchten Systeme liegen im Dreieck A-B-C. Die o - Markierung entspricht der Zusammensetzung von Ag/Au/Pd (20/30/50, Gew. %)

Dieses System wurde deshalb gewählt, um zu sehen, ob der Anteil von Pt im Pt/Au/Pd - System durch Ag ersetzt werden kann.

Die näher untersuchten Systeme bestehen aus dem Dreieck A B C im Ag-Au-Pd Dreistoffsystem (Abb. 50).

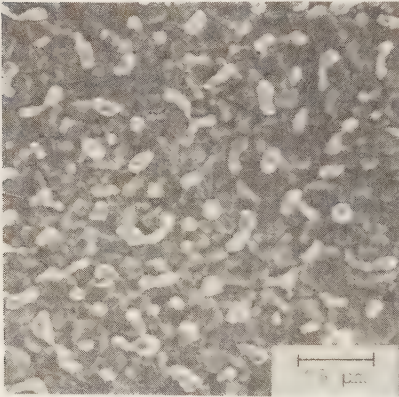


Bild 14. REM-Aufnahme von Ag/Pd (60/40)-Sputterschicht (4000 Å) auf H-6000, 1310°C 1 h. V = 1000 x , Kipp. = 0°

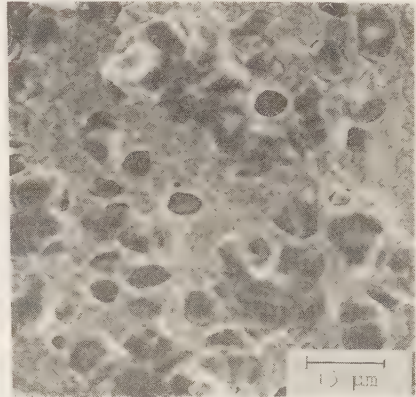


Bild 15. REM-Aufnahme von Ag/Au/Pd (15/50/35)-Sputterschicht (4000 Å) auf H-6000, 1310°C 1 h V=1000 x, Kipp=0°

Die Untersuchungen wurden genauso wie beim Pt/Au/Pd durchgeführt.

Wie im Bild 14 zu sehen ist, zeigen die Binär-Verbindungen von Ag/Pd und Au/Pd eine schlechte Benetzbarkeit.

Die ternären Verbindungen von Ag/Au/Pd zeigen jedoch relativ gute Benetzung. Der Silber-Anteil von 30 %(Gew.) im Bild 16 ist offensichtlich zu groß, d.h. daß die Verbindung bei dieser Temperatur zu flussig wird.

Bild 17 zeigt aber, mit dem Anteil von 20 % eine bessere Benetzung.

Es ist daher anzunehmen, daß eine Möglichkeit besteht, den Pt-Anteil aus dem Pt/Au/Pd durch Silber zu ersetzen. Nähere Untersuchungen sollen später durchgeführt werden.

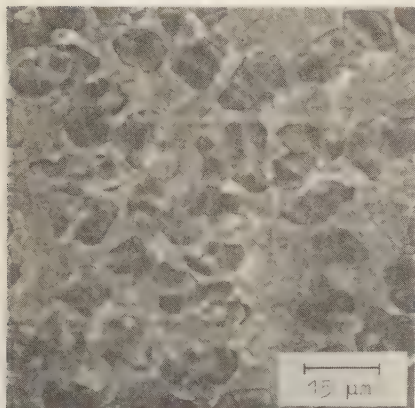


Bild 16. REM-Aufnahme von Ag/Au/Pd(30/30/40)-Sputterschicht (4000 Å) auf H-6000, 1310°C 1 h V = 1000 x , Kipp. = 0°

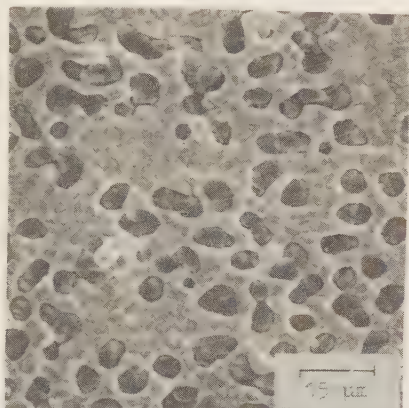


Bild 17. REM-Aufnahme von Ag/Au/Pd (20/30/50)-Sputterschicht (4000 Å) auf H-6000, 1310°C 1 h V = 1000 x , Kipp. = 0°

4.2. Thermochemische Untersuchung

4.2.1. Apparatur und Proben

Die Untersuchungen der Benetzungseffekte wurden thermochemisch weiter fortgesetzt. Anhand der Messungen mit dem Erhitzungsmikroskop⁽⁺⁾ konnte das Sinterverhalten der genannten Dreistoffsystem insbes. im Mischkristallbereich - zwischen Soliduspunkt und Liquiduspunkt - näher betrachtet werden.

(+) Diese Messungen wurden freundlicherweise durch die Unterstützung von Herrn Hörnike im Stettner & Co Lauf durchgeführt.

Darüberhinaus wurden die Oberflächenenergien der Metallschmelze gegen die feste Keramik (σ_{sl}) gemessen, so daß man das Benetzungsverhalten nach der Youngschen Beziehung (4,1) rechnerisch erfassen kann.

Die Proben wurden diesmal aus Metallpulver selbst gemischt und anschließend prismenförmig gepreßt.

Die gepreßte Form wurde im Erhitzungsmikroskop aufgeheizt und photographisch verfolgt.

4.2.2. Meßergebnisse und Diskussion

Bild 18 zeigt den Soliduspunkt, bei dem die Verbindung von Ag/Au/Pd (20/30/50) anfängt zu schmelzen.

Die untere Temperaturskala zeigt dazu 1280°C.

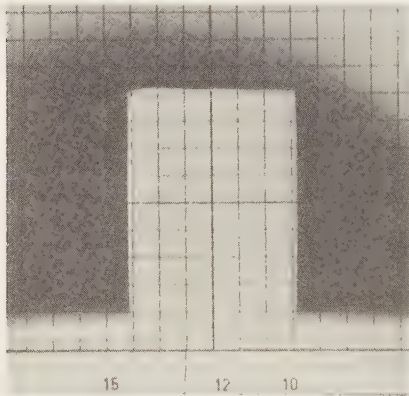


Bild 18. Der Soliduspunkt von Ag/Au/Pd(20/30/50) bei 1280°C

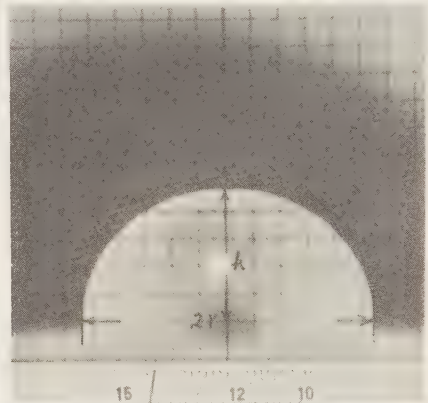


Bild 19. Der Schmelzpunkt von Ag/Au/Pd(20/30/50) bei 1400°C

Im Bild 19 ist der Liquiduspunkt (bzw. Schmelzpunkt) zu sehen, ab dem die Verbindung vollständig geschmolzen ist.

Der Liquiduspunkt liegt bei 1400°C.

Für diese ternäre Verbindung Ag/Au/Pd (20/30/50) liegt der Metallisierungspunkt für eine Benetzung in dem Bereich zwischen dem Solidus- und dem Liquiduspunkt, also zwischen 1280°C und 1400°C. Dies wurde bereits im Bild 17 mit Hilfe einer besputterten Schicht bestätigt.

Es kann darauf zurückgeführt werden, daß eine Solidusphase im Mischkristallbereich mit der Schmelze im Gleichgewicht steht. Es fängt die Metallisierungsschicht in diesem Bereich an zu fließen.

Das Benetzungsverhalten wird dadurch verbessert.

Aus dem Bild 19 läßt sich die Oberflächenspannung σ_{sl} bestimmen (Methode des liegenden Tropfens (73)).

$$\sigma_{sl} = 1/2 \rho g h^2 / (1 + 0,609 h/r) \quad (4,3)$$

h : der vertikale Abstand des Scheitelpunktes
vom maximalen Durchmesser

$2r$: der maximale Durchmesser

ρ : Dichte der Schmelze

g : Erdbeschleunigung

Für Ag/Au/Pd (20/30/50, Gew. %) bei 1400°C und eine Dichte $\rho = 13,07 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich,

$$\sigma_{sl \text{ Ag/Au/Pd}} \approx 380 \text{ dyn/cm} \quad (4,4)$$

Dazu wurde die Oberflächenspannung von BaTiO_3 wie folgt berechnet :

BaTiO_3 wird als stöchiometrisch angenommen. Außerdem wird die Additionsregel näherungsweise verwendet.

Daraus bekommt man,

$$\sigma = 1/100 \sum \sigma_i \cdot p_i \quad (4,5)$$

wobei σ_i = Oberflächenspannung einzelner Komponente

p_i = Zusammensetzung in Gew. %

Die einzelne σ_i - Werte sind aus der Literatur (74) zu entnehmen ;

<u>Komponente</u>		<u>σ_i (bei 1300°C)</u>
BaO	:	470 dyn/cm
TiO ₂	:	250 "

Mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von BaTiO_3
(BaO : TiO_2 = 65,66 : 34,34 Gew. %) ergibt sich aus (4,5)

$$\sigma_{\text{BaTiO}_3} \approx 394 \text{ dyn/cm} \quad (4,6)$$

Vergleicht man die beiden Werte (4,4) und (4,6), dann erhält man das Verhältnis,

$$\sigma_{\text{BaTiO}_3} (\sigma_{\text{sv}}) > \sigma_{\text{Ag/Au/Pd}} (\sigma_{\text{sl}}) \quad (4,7)$$

das die Youngsche Benetzungsbedingung (4,1) erfüllt.

Auf diese Weise kann das Benetzungsverhalten gezielt betrachtet werden.

Darüberhinaus versucht man nach der Youngschen Benetzungsbeziehung (4,1), σ_{sl} der Metallschmelze durch Zusätze von Oxiden sowie ThO_2 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 ... herabzusetzen und eine entsprechende Benetzung zu erzielen (75), da die σ_{sv} der Keramik sich nicht beliebig ändern läßt.

5. Zusammenfassung

Es wurden die bei der Metallisierung ferroelektrischer Materialien (BaTiO_3 , rein oder dotiert) mit Pd - oder Pt - Elektroden auftretenden Reaktionen elektronenoptisch mit REM und EDAX, oberflächenanalytisch mit SIMS und SCANIIR sowie spektroskopisch mit ESR untersucht. Die Untersuchungen wurden sowohl in Modellversuchen an reinem BaTiO_3 als auch unter praxisnahen Bedingungen an handelsüblichen wismutfreien Kondensatormassen durchgeführt.

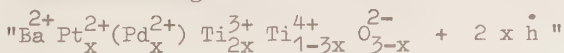
Mit Hilfe der ESR - Methode bei einer Temperatur von 4,2 K konnte eine Abhängigkeit der Konzentration der paramagnetischen Ti^{3+} - Zentren von der Einbrenndauer bei Metallisierung nachgewiesen werden. Dies deutet auf eine Wechselwirkung zwischen BaTiO_3 und Pt oder Pd hin. Dabei wurde ein Strukturmodell angegeben, das den Einbau von Pt bzw. Pd in eine hexagonale Struktur annimmt. Es handelt sich wahrscheinlich dabei um eine diffusionsbestimmte chemische Reaktion.

Zusätzlich wurden Messungen der Gleichstromleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck (P_{O_2}) durchgeführt. Dabei wurden der Bandabstand (E_g) des BaTiO_3 und die Energieniveaus des eingebauten Pd und Pt bestimmt.

Aus der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (σ_{dc}) vom Sauerstoffpartialdruck konnte auf den Leitungstyp (p - Leitung unter Luftatmosphäre) geschlossen werden. Zur Interpretation der Leitungsmechanismen wurde ein Defektmodell entwickelt, wozu die ESR - Spektren herangezogen wurden.

Mit Hilfe dieses Defektmodells konnte die mit der ESR gefundene Wechselwirkung bestätigt und ein klarer Zusammenhang festgestellt werden.

Es handelt sich dabei um eine Reaktionsschicht mit der chemischen Zusammensetzung von



wobei x viel kleiner als Eins ist.

Die Zunahme der Dielektrizitätszahl (ϵ_r) mit steigender Einbrenndauer und der Anstieg der dielektrischen Verluste ($\tan\delta$) lassen sich ebenfalls auf die Metallisierungseffekte bzw. die chemische Reaktionen an der Grenzschicht zurückführen.

Dazu wurden die auf die Praxis bezogene Messungen sowie $C = f(T)$ durchgeführt.

Weiterhin wurde das Benetzungsverhalten der Metallisierungsschicht auf der BaTiO_3 -Keramik während des Einbrennens mit dem REM untersucht. Dabei wurden die Oberflächenenergie (σ_{sl}) und der Randwinkel (α) anhand von erhitzungsmikroskopischen Messungen bestimmt.

Diese Effekte spielen bei den dielektrischen Eigenschaften der Vielschicht - Kondensatoren und darüberhinaus bei der Haftung der Metalle auf der Keramik eine entscheidende Rolle.

6. Literaturverzeichnis

- (1) H. HOPPERT : Keramik in der Elektronik.
Silikat Journal 15 (1976) 195 - 202
- (2) W. CIRKLER und H. LÖBL : Keramische Sperrschicht-Kondensatoren.
Siemens Zeitschrift H.6 1962 476 - 482
- (3) H. SCHMELZ : Einbau von Pd und Pt in n-dotierter Keramik.
Keramische Zeitschr. 27 (1975) 198 - 199
- (4) W. RICKE : Kondensatorkeramik.
Handbuch der Keramik 1973 Gr. II J 5, 1 - 8
- (5) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie
Nr. 41 Titan(Ti) Verlag Chemie Weinheim 1951
- (6) Edelmetall - Taschenbuch
Degussa Frankfurt/M. 1967
- (7) Handbook of Chemistry and Physics
CRC - Press 55th Ed. 1974 - 1975
- (8) L. PAULING : Die Natur der chemischen Bindung
Verlag Chemie Weinheim 1973
- (9) H. SCHMIDT - BRÜCKEN und W. SCHLAPP : Ein neues verfahren zur Metall/Keramik - Verbindung (Teil I)
Keram. Zeitschr. 23 (1971) 191 - 198
- (10) A. MEYER : Zum Haftmechanismus von Mo/Mn - Metallisierungsschichten auf Korundkeramik (Teil I).
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 42 (1965) 405 - 415
- (11) D. E. RASE and R. ROY : Phase Equilibria in the System BaO - TiO₂.
J. Amer. Ceram. Soc., 38 (1955) 102 - 113
- (12) L. K. TEMPLETON and J. A. PASK : Formation of BaTiO₃ from BaCO₃ and TiO₂ in Air and in CO₂ .
J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959) 212 - 216
- (13) H. SCHMALZRIED : Festkörperreaktionen.
Verlag Chemie 1971

- (14) M. N. SWILAM and A. M. GADALLA : Effect of Additions of the Sinterability of Barium Titanate.
Trans. & J. Brit. Ceram. Soc., 74 (1975) 165 - 169
- (15) H. U. ANDERSON : Initial Sintering of BaTiO_3 Compacts.
J. Amer. Ceram. Soc., 48 (1965) 118 - 121
- (16) G. ONDRACEK und H. WEDEMEYER : Freie Bildungsenthalpien und Metall - Keramik - Wechselwirkungen.
Sprechsaal 108 (1975) 55 - 78
- (17) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK : Metallurgical Thermochemistry.
Pergamon Press, London 5th Ed. 1979
- (18) S. J. SCHNEIDER and C. L. McDANIEL : The BaO - Pt System in Air.
J. Amer. Ceram. Soc., 52 (1969) 518 - 529
- (19) O. MÜLLER and R. ROY : Formation and Stability of the Platinum and Rhodium Oxides at High Oxygen Pressures and the Structures of Pt_3O_4 , β - PtO_2 and RhO_2 .
J. Less - Common Metals 16 (1968) 129 - 146
- (20) E. RAUB und W. PLATE : Über das Verhalten der Edelmetalle und ihrer Legierungen zu Sauerstoff bei hoher Temperatur im festen Zustand.
Z. Metallkde. Bd. 48 (1957) 529 - 539
- (21) G. HEIDT und G. HEIMKE : Kinetik und Mechanismus der Haftfestigkeit bei lotfreien Metall-Keramik-Verbindungen.
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 50 (1973) 303 - 307
- (22) J. T. KLOMP : Solid state Bonding of Metals to Ceramics.
Science of Ceramics 2 (1969) 501 - 522
- (23) D. HALLWIG und H. G. SOCKEL : persönliche Mitteilung
Inst. f. WW I Uni. Erlangen-Nürnberg
- (24) H. MAYER : Dünne Schichten hergestellt durch Aufdampfen und Zerstäubung.
Physik dünner Schichten Bd.2. 221 - 243
Wiss. Verlagsges. Stuttgart 1970

- (21) A. BENNIGHOVEN : Developments in Secondary Ion Mass Spectroscopy and Applications to Surface Studies.
Surface Sci., 53 (1975) 590 - 625
- (22) H. BACH : Ion - Beam - Induced Radiation Applied to Investigations of Thin Surface Layers on Glass Substrates.
J. Non - Cryst. Solids 19 (1975) 65 - 74
- (27) BALZERS A.G. Spezifikation (BY 800 006 ND)
über SIMS
- (28) H. BACH : persönliche Mitteilung
- (29) G. SCHOFFA : Elektronenspinresonanz in der Biologie
Verlag G. Braun Karlsruhe 1964
- (30) B. CAMARA : Die Elektronenspinresonanz und ihre Anwendungen in der Keramik.
- (31) R. W. KEDZIE, D. H. LYONG and M. KESTIGIAN :
Paramagnetic Resonance of the Fe^{3+} Ion im CaWO_4
(Strong tetragonal Crystal Field).
Phys. Rev., 138 (1965) 3A A918 - A924
- (32) H. BÜHM and G. BAYER : ESR Spectra of Sodium Titanium - Silicate Glasses and of Titanium - Containing Oxide Compounds.
J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 2125 -2137
- (33) F. A. COTTON und G. WILKINSON : Anorganische Chemie.
Verlag Chemie 1974
- (34) D. J. A. GAINON : Elektron Paramagnetic Resonance of Fe^{3+} in the Strong Axial Field of PbTiO_3 Host.
Phys. Rev., 134 (1964) 5A A1300 - A1301
- (35) E. S. KIRKPATRICK, K. A. MÜLLER and R. S. RUBINS :
Strong Axial Electron Paramagnetic Resonance Spectrum of Fe^{3+} in SrTiO_3 due to Nearest - Neighbor Charge Compensation.
Phys. Rev., 135 (1964) 1A A86 - A90

- (36) D. L. CARTER and A. OKAYA : Electron Paramagnetic Resonance of Fe^{3+} in TiO_2 (Rutile)
Phys. Rev., 118 (1960) 1485 - 1490
- (37) R. D. DOWSING and J. F. GIBSON : Electron Spin Resonance of High - Spin d^5 Systems.
J. Chem. Phys. 50 (1969) 294 - 303
- (38) A. PAUL : Optical and ESR Spectra of titanium (III) in $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ glasses.
J. Mat. Sci., 10 (1975) 692 - 696
- (39) S. ARAFA : The titanium Centre induced in irradiated alkali diborate.
Phys. and Chem. 15 (1974) 42 - 46
- (40) H. L. SCHLÄFER und G. GLIEMANN : Einführung in die Ligandenfeldtheorie.
Akadem. Verlagsges. Frankfurt/M. 1967
- (41) T. TAKEDA and A. WATANABE : Electron Spin Resonances in reduced BaTiO_3 .
J. Phys. Soc., Japan 21 (1966) 267 - 274
- (42) W. KLEBER : Einführung in die Kristallographie.
VEB Verlag 1977
- (43) P. W. FORSBERGH : Domain Structures and Phase Transitions in Barium Titanate.
Phys. Rev., 76 (1949) 1187 -
- (44) C. E. MOORE : Atomic Energy Levels.
National Bureau of Standards (U.S.) Circ. 467
Vol. I, Washington, D.C. (1948)
- (45) Z. ŠROUBEK, K. ŽDÁNSKÝ and E. ŠIMÁNEK : Paramagnetic Resonance of Platinum Ions in Niobium Doped BaTiO_3 Single Crystal.
Phys. Stat. Sol. 3 (1963) K1 - K4
- (46) E. ŠIMÁNEK et al. : Paramagnetic Resonance of Pt^{3+} Ions in BaTiO_3 Single Crystals.
Phys. Stat. Sol. 14 (1966) 333 - 335

- (47) H. BLATTNER et al. : Die Kristallstruktur des hexagonalen und rhombischen Barium - Platinat - Titanats.
Helvetica Physica Acta 21 (1948) 341 - 354
- (48) J. G. DICKINSON and R. WARD : Some New Compounds having the hexagonal Barium Titanate Structure.
J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 4109 -
- (49) M. A. SEITZ and D. H. WHITMORE : Electronic Drift Mobilities and Spacecharge - limited Currents in Lithium - Doped Zinc Oxide.
J. Phys. Chem. Solids 29 (1968) 1033 - 1049
- (50) N. M. TALLAN : Electrical Conductivity in Ceramics and Glass (A)
Marcel Dekker, Inc N.Y. 1974
- (51) D. D. GLOWER and R. C. HECKMAN : Conduction - Ionic or Electronic - in BaTiO_3
J. Chem. Phys. 41 (1964) 877 - 879
- (52) P. KOFSTAD : Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides.
Wiley Interscience, N.Y. 1972
- (53) C. WAGNER and W. SCHOTTKY : Theorie der geordneten Mischphasen.
Z. Phys. Chem. B 11 (1931) 163 - 210
- (54) F. A. KRÖGER : The Chemistry of Imperfect Crystals Vol. 2.
North - Holland Publ. Co., Amsterdam 1974
- (55) F. A. KRÖGER and H. J. VINK : Relations between the Concentration of Imperfections in Crystalline Solids.
Solid State Physics 3 (1956) 307 - 435
- (56) T. Y. TIEN and F. A. HUMMEL : Solid Solutions in the System SrTiO_3 - $(\text{La}_2\text{O}_3 : 3\text{TiO}_2)$.
Trans. Brit. Ceram. Soc., 66 (1967) 233 -

- (57) D. HENNINGS and G. ROSENSTEIN : X-ray Structure Investigation of Lanthanum Modified Lead Titanate with A-Site and B-Site Vacancies.
Mat. Res. Bull. 7 (1972) 1505 - 1514
- (58) J. DANIELS and K. H. HÄRDTEL : Electrical Conductivity at High Temperatures of Donor - Doped Barium Titanate Ceramics (Part I).
Philips Res. Repts. 31 (1976) 489 - 504
- (59) A. M. J. H. SEUTHER : Defect Chemistry and Electrical Transport Properties of Barium Titanate
Philips Res. Repts. Suppl. 1974 No. 3 1 - 84
- (60) L. L. HENCH and D. B. DOVE : Physics of Electronic Ceramics. (Part A)
Marcel Dekker, Inc., N.Y. 1971
- (61) J. CRANK : The Mathematics of Diffusion.
Oxford 1976
- (62) P. G. SHEWMON : Diffusion in Solids.
Mc Graw - Hill Book Co., N.Y. 1963
- (63) G. REIN and et al. : Diffusion of Pt¹⁹⁷ and Au¹⁹⁹ in Platinum at Low Temperatures.
Phys. Stat. Sol. (a) 45 (1978) 253 - 261
- (64) H. HÄNSEL und W. NEUMANN : Physik (V II) Festkörper.
Verlag Harri Deutsch 1977
- (65) G. BUSCH und H. SCHADE : Vorlesungen über Festkörperphysik.
Birkhäuser Verlag 1973
- (66) O. H. HUGHES et al. : Photoemission Studies on Barium Titanate.
J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 78 - 84
- (67) G. A. SMOLENSKIJ und N. N. KRAJNIK : Ferroelektrika und Antiferroelektrika.
BSB B.G. Teubner 1972
- (68) H. J. MARTIN : Die Ferroelektrika.
Akademische Verlagsges. 1964

- (69) C. DREXLER and B. R. SCHAT : Development of Ceramic Materials with a Dielectric Constant of 10000 at Room Temperature.
Science of Ceramics 1 (1962) 239 - 254
- (70) G. H. JONKER und A. L. STUIJTS : Die Beherrschung der Eigenschaften von elektrokeramischen Materialien aufgrund ihrer Mikrostruktur.
Philips techn. Rdsch. 32 (1971/72) 97 - 113
- (71) O. SAGER : Die Hochfrequenzentladung und ihre Anwendung in Zerstäubungsanlagen.
Firmenbericht Balzers A.G.
- (72) L. HOLLAND : Kathodenzerstäubung.
Technische Information von Edwards Hochvakuum GmbH.
- (73) O. L. WHEELER, H. V. TARTAR and E. C. LINGAFELTER :
The Determination of Surface Tension by the Sessile Bubble Method.
J. Amer. Chem. Soc., 67 (1945) 2115 - 2119
- (74) A. FETZOLD : Versuch zur Klassifizierung von Komponenten nach ihrem Einfluß auf die Oberflächenspannung von Silikatschmelzen.
Silikattechnik 5 (1954) 11 - 12
- (75) Du Pont Patentschrift Nr. 2434888

Herrn Prof. Dr. H.J. Oel bin ich für die Übertragung der vorliegenden Arbeit, für die Beratung bei ihrer Durchführung und hilfsreiche Diskussionen zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. G. Tomandl danke ich ganz besonders für seine Förderung und Unterstützung, sowie ständige Bereitschaft zu wertvollen Diskussionen.

Herrn Dr. H.A. Schaeffer und Herrn Dr. B. Camara danke ich für ihre hilfsreiche Diskussionen.

Den Mitarbeitern des Institut für Werkstoffwissenschaften III, besonders Herrn Nowak, Frau Piper, Herrn Braun, den Herren Zashka und Hädrich, den Frauen Sografos und Klarmann, und den Herren Kern, Sandner und Schreier danke ich für ihre Mithilfe sehr herzlich.

Mein weiterer herzlicher Dank gilt

der Firma Draloric, Selb, insbesondere Herrn Dr. Hoppert und seinen Mitarbeitern für die Unterstützung der Metallisierung,

Herrn Dr. Zwingel für seine wertvolle Unterstützung, mit der ich ESR-Messungen durchführen konnte,

Herrn Wambach im HF-Labor von Stettner & Co, Lauf, für die dielektrischen Messungen und Herrn Hörneke für die Messungen mit Erhitzungsmikroskop,

Herren Hallwig und Schachtnr bei Dr. Sockel, Inst. f. WW I der Univ. Erlangen für die SIMS-Messungen,

Herrn Dr. Bach in der Firma Schott & Gen., Mainz, für die SCANIIR-Messungen.

Ferner bin ich der Friedrich-Naumann Stiftung, die mich während der Promotionszeit förderte, zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf

Am 11. Oktober 1945 wurde ich, Ho-Gi Kim als Sohn des Lehrers Jin-Tai Kim und seiner Ehefrau Dai-Young Lee in Korea (süd) geboren. Ich besuchte die Elementarschule von April 1951 bis März 1957. Von April 1957 bis März 1960 besuchte ich die Junior-High School, und daran anschließend die Senior-High School bis März 1963.

Vom Sommersemester 1964 an studierte ich an der Han-Yang Universität in Seoul Keramik-Engineering.

Im Februar 1968 erwarb ich den Bachelor of Science (B.S) mit Auszeichnung.

Im Januar 1969 trat ich eine Stellung als Keramik-Ingenieur im Forschungslabor der Firma Ceramic Center an.

Ich arbeitete dort bis Dezember 1970.

Ich erhielt dann ein Fortbildungsstipendium von der Carl-Duisberg Gesellschaft (CDG) in Köln und kam am 15. Januar 1971 nach Deutschland. Hier hospitierte ich bei Firma Rosenthal in Selb, im Institut für Feuerfeststeine in Bonn, und daran anschließend im Institut für Werkstoffwissenschaften III in Erlangen.

Hier erlangte ich den Deutschkursus im Sprachzentrum und seit Sommersemester 1972 bin ich immatrikuliert für die Fachrichtung Werkstoffwissenschaften (Hauptfach Glas und Keramik). Meine Diplomarbeit, die ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. J. Oel anfertigte, hatte das Thema :
" Untersuchung der Metallisierbarkeit von Al_2O_3 -Substraten in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften ; Messung der Haftfestigkeit."

Die Diplom-Hauptprüfung legte ich im November 1975 ab. Vom April 1976 wurde mir von der Friedrich-Naumann Stiftung ein dreijähriges Förderungsstipendium gewährt.

Seit April 1979 bin ich ein wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Werkstoffwissenschaften III unter der Leitung von Prof. Dr. H.J. Oel.

